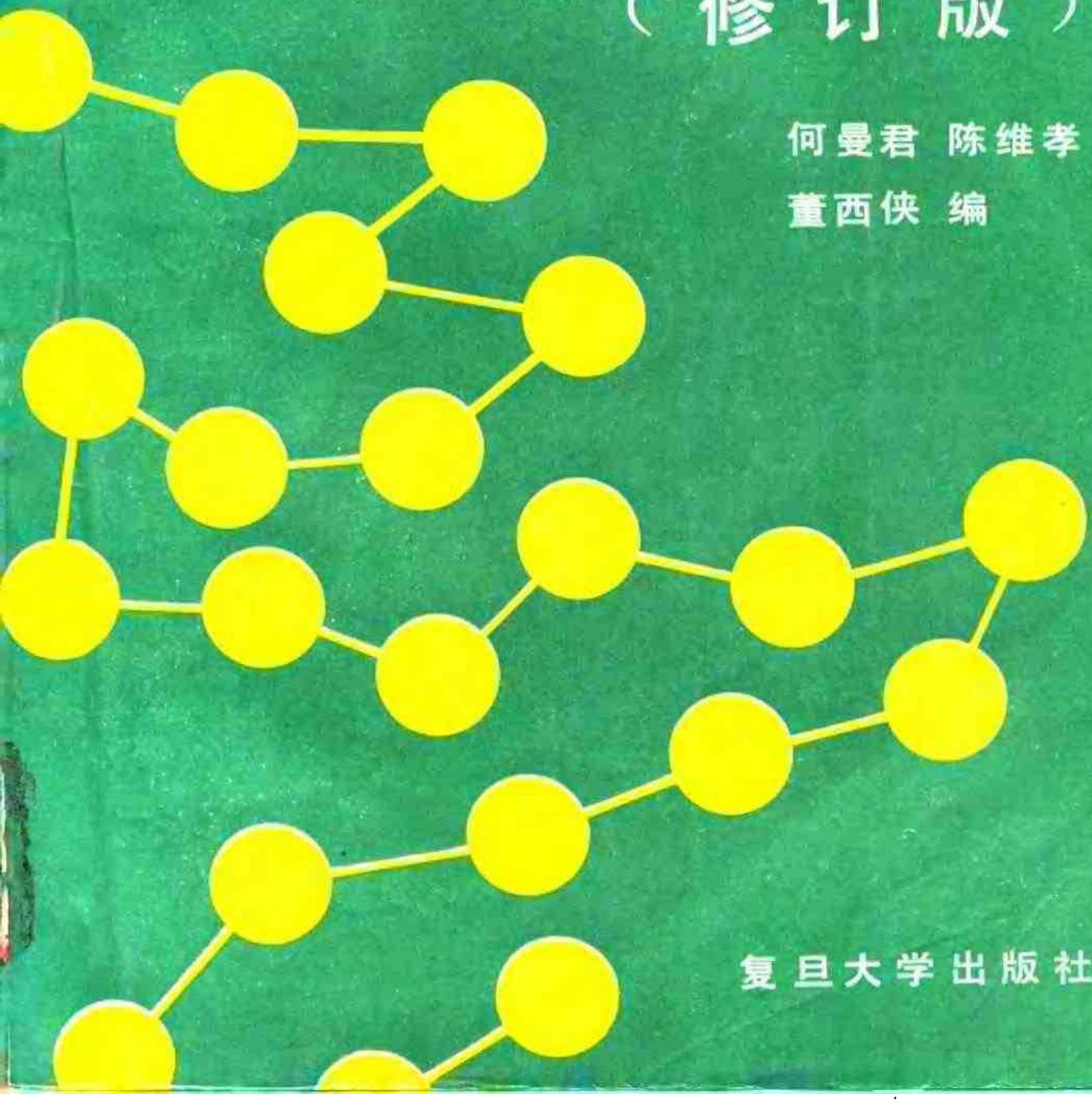
# 高分子物理

（修订版）

何曼君 陈维孝
董西侠 编



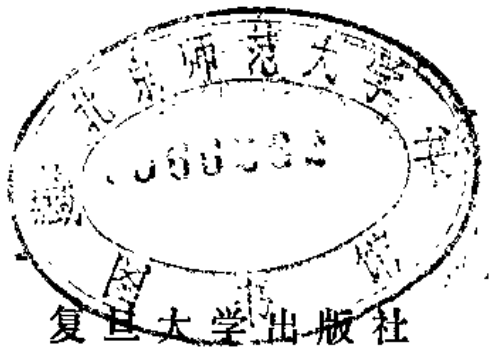
复旦大学出版社

# 高 分 子 物 理

（修 订 版）

何曼君　陈维孝　董西侠　编

O631.4-01



复旦大学出版社

## 内 容 提 要

本书较为系统全面地介绍了高分子物理的基本理论及研究方法。包括高分子的链结构与聚集态结构，高分子的溶液性质、力学性质与电学性质。从分子运动的观点出发，阐述高分子的性能与结构间的关系。

本书适合作高等学校高分子专业的教材。某些较深入的内容可供教师参考和学有余力的学生阅读，也可供从事高分子材料生产与研究的工作者参考。

责任校对 马金宝

高分子物理

（修 订 版）

何曼君 陈维孝 董西侠 编

复旦大学出版社出版

（上海国权路 579 号）

新华书店上海发行所发行 复旦大学印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 29.75 字数 738,000

1990 年 10 月第 1 版 1990年10月第1次印刷

印数 1—4,000

ISBN7-309-00468-X/O・71

定价：6.15 元

# 再 版 前 言

自1983年初我们将此书奉献给读者以来，受到许多专家和前辈们的热情鼓励。一些兄弟院校将此书选作教科书或教学参考书。广大高分子科学领域中的同行们把它视为工作中的基础参考读物。当然，我们自己所担任的课程始终以此书为教材。经过几年教学实践和工作实践的考验，听取了教师、学生等各有关方面的意见和建议，尤其是从飞速发展的高分子物理学科中看到大量的令人振奋的新成就，感到有必要对初版加以修订。

本着上述目的，我们在高分子的链结构中增补了描述刚性分子的蠕虫状链模型；在聚集态结构中增补了晶态结构的近年研究成果；在高分子溶液性质中增补了亚浓溶液的基本概念、聚电解质溶液的基本特性、共混聚合物的溶混性以及高分子溶液的流体力学性质等内容；在分子量测定方法中增补了小角激光光散射法；在分子量分布的测定中增补了凝胶色谱的几项特殊应用；在高聚物的玻璃化转变中增补了玻璃化转变理论介绍；在高聚物的粘性流动中较大篇幅地增补了高聚物流变学内容；在力学性质中增补了有关橡胶弹性的一些近年研究结果；在本书的最后一章中我们又增加了拉曼光谱、富利埃变换红外光谱、光电子能谱、光子相关光谱等新的实验方法，使读者对高分子的分析和表征方法的新进展有所了解。

此外，我们还修改和补充了各章末尾的习题与思考题，使读者有更多的练习和选择的机会。

修订工作的分工是：第一、四、五各章由董西侠负责；第二、六、七、八各章由陈维孝负责；第九章由何曼君负责；第三章为何曼君和董西侠共同修订。

1986年12月于广州召开的高分子教学工作会议上，代表们对本书的再版提出了殷切的希望。我们为此受到很大鼓舞，工作中力求不负众望。但是，由于水平所限，书中错误和不足之处实属难免，恳望读者指正。

编 者

1988年6月

# 序　言

高分子科学的发展，以三十年代 H. Staudinger 建立高分子学说为开端。此后高分子的化学，特别是高分子的合成方面，有了飞跃的发展，现代的大型高分子合成材料工业，大都肇始于这一时期的研究。其中最突出的成就，是 W. H. Carothers 的缩合聚合，K. Ziegler 和 G. Natta 的定向聚合，对理论和生产都是巨大的贡献。

与此同时，高分子物理化学也有相应的发展，主要是研究高分子的溶液，为测定高分子的分子量奠定了基础。

六十年代以来，研究重点转移到高分子物理方面，逐渐阐明了高分子结构和性质的关系，为高分子的理论和实际应用建立了新的桥梁。这一时期的著名代表是 P. J. Flory，他对高分子物理化学和高分子物理都作出了很多贡献。

Staudinger, Ziegler, Natta 和 Flory 都因此获得诺贝尔化学奖金。

本书的内容主要从分子运动的观点，来阐明高分子的结构和性能，着重在力学性质和电学性质方面，同时也兼顾到物理化学和近代的研究方法，可以供大专学校作为教材，也可供有关的高分子工作者参考。

本书由何曼君、陈维孝、董西侠编写，于同隐校订。最初以油印讲义的形式，在复旦大学试用，得到南京大学、四川大学、中国科技大学、交通大学、兰州大学、厦门大学、黑龙江大学、南开大学、华南工学院等单位有关同志的鼓励，特别是顾振军、王源身、史观一等同志提出宝贵意见，在此表示衷心的感谢。复旦大学高分子教研室的许多同志和复旦大学出版社协助本书的出版，也一并表示感谢。

由于高分子物理正处在蓬勃发展的阶段，本书内容有很多值得商讨的地方；加上编者的水平和技术上的原因，本书还存在很多错误，望读者不吝指正。

于　同　隐

1981.12.

# 目　　录


**第一章　高分子链的结构**…… 1

第一节　概论…… 1

1.1.1　高分子科学的诞生与发展…… 1

1.1.2　高分子结构的特点…… 3

1.1.3　高分子结构的内容…… 4

第二节　高分子链的近程结构…… 5

1.2.1　结构单元的化学组成…… 5

1.2.2　键接结构…… 6

1.2.3　支化与交联…… 8

1.2.4　共聚物的结构……10

1.2.5　高分子链的构型……12

第三节　高分子链的远程结构……13

1.3.1　高分子的大小……13

1.3.2　高分子链的内旋转构象……15

1.3.3　高分子链的柔顺性……17

第四节　高分子链的构象统计……20

1.4.1　均方末端距的几何计算法……20

1.4.2　均方末端距的统计计算法……23

1.4.3　高分子链柔顺性的表征……28

1.4.4　高分子链的均方旋转半径……30

1.4.5　蠕虫状链……30

习题与思考题……33

参考文献……33

**第二章　高分子的聚集态结构**……34

第一节　高聚物分子间的作用力……34

2.1.1　范德华力与氢键……34

2.1.2　内聚能密度……37

第二节　高聚物结晶的形态和结构……38

2.2.1　高聚物结晶的形态学……38

2.2.2　高分子在结晶中的构象和晶胞……51

第三节　高分子的聚集态结构模型……58

2.3.1　高聚物的晶态结构模型……58

2.3.2　高聚物的非晶态结构模型……65

第四节　高聚物的结晶过程……68

2.4.1　高分子结构与结晶能力……68

2.4.2 结晶速度及其测定方法……69
2.4.3 Avrami 方程用于高聚物的结晶过程……71
2.4.4 结晶速度与温度的关系……72
2.4.5 影响结晶速度的其他因素……75
第五节 结晶对高聚物物理机械性能的影响……77
2.5.1 结晶度概念及其测定方法……77
2.5.2 结晶度大小对高聚物性能的影响……79
2.5.3 结晶高聚物的加工条件-结构-性质的互相关系……81
2.5.4 分子量等因素对结晶高聚物的聚集态结构的影响……82
第六节 结晶热力学……84
2.6.1 结晶高聚物的熔融与熔点……84
2.6.2 结晶温度对熔点的影响……86
2.6.3 晶片厚度与熔点的关系……86
2.6.4 拉伸对高聚物熔点的影响……88
2.6.5 高分子链结构对熔点的影响……89
2.6.6 共聚物的熔点……94
2.6.7 杂质对高聚物熔点的影响……96
第七节 高聚物的取向态结构……97
2.7.1 高聚物的取向现象……97
2.7.2 高聚物的取向机理……98
2.7.3 取向度及其测定方法……99
2.7.4 取向研究的应用……100
第八节 高聚物的液晶态结构……102
2.8.1 液晶态的结构……102
2.8.2 高分子液晶的结构和性质……104
2.8.3 高分子液晶的应用……106
第九节 共混高聚物的织态结构……107
2.9.1 高分子混合物的概念……107
2.9.2 高分子的相容性……108
2.9.3 共混高聚物聚集态的主要特点……108
2.9.4 非均相多组分聚合物的织态结构……109
2.9.5 共混高聚物的聚集态结构对性能的影响……110
习题与思考题……111
参考文献……112

**第三章 高分子的溶液性质**……114
第一节 高聚物的溶解……114
3.1.1 高聚物溶解过程的特点……114
3.1.2 高聚物溶解过程的热力学解释……115
3.1.3 溶剂的选择……119
第二节 高分子溶液的热力学性质……120
3.2.1 Flory-Huggins 高分子溶液理论……120

3.2.2 Flory 温度（$\theta$ 温度）的提出 …… 124
3.2.3 Flory-Krigbaum 稀溶液理论 …… 126
第三节 高分子的亚浓溶液 …… 129
3.3.1 临界交叠浓度 $c^*$ …… 129
3.3.2 亚浓溶液的渗透压 …… 129
3.3.3 亚浓溶液中高分子链的尺寸 …… 131
第四节 高分子浓溶液 …… 133
3.4.1 高聚物的增塑 …… 133
3.4.2 纺丝液 …… 135
3.4.3 凝胶和冻胶 …… 135
第五节 聚电解质溶液 …… 137
第六节 共混聚合物的溶混性 …… 139
第七节 高分子溶液的流体力学性质 …… 142
3.7.1 高分子在溶液中的扩散 …… 143
3.7.2 高分子在溶液中的粘性流动 …… 144
习题与思考题 …… 147
参考文献 …… 148

**第四章 高聚物的分子量** …… 149
第一节 高聚物分子量的统计意义 …… 149
4.1.1 平均分子量 …… 149
4.1.2 平均分子量与分布函数 …… 150
4.1.3 分子量分布宽度 …… 151
第二节 高聚物分子量的测定 …… 152
4.2.1 端基分析 …… 152
4.2.2 沸点升高和冰点降低 …… 153
4.2.3 膜渗透压 …… 155
4.2.4 气相渗透（VPO） …… 160
4.2.5 光散射 …… 162
4.2.6 小角激光光散射(LALLS) …… 169
4.2.7 超速离心沉降 …… 171
4.2.8 粘度 …… 174
4.2.9 凝胶色谱 …… 184
习题与思考题 …… 184
参考文献 …… 186

**第五章 高聚物的分子量分布** …… 188
第一节 分子量分布的表示方法 …… 188
5.1.1 图解表示 …… 188
5.1.2 分布函数 …… 189
第二节 基于相平衡的分级方法 …… 191

5.2.1 高分子溶液的相分离…… 191
5.2.2 高分子在两相中的分配…… 194
5.2.3 分级实验方法…… 195
5.2.4 数据处理…… 196
第三节 凝胶色谱法…… 199
5.3.1 基本原理…… 199
5.3.2 仪器…… 202
5.3.3 载体和色谱柱…… 203
5.3.4 高效凝胶色谱…… 204
5.3.5 实验…… 205
5.3.6 数据处理…… 208
第四节 凝胶色谱的特殊应用…… 211
5.4.1 凝胶色谱与小角激光光散射联用…… 212
5.4.2 高聚物长链支化度的测定…… 215
5.4.3 共聚物组成分布与分子量分布的测定…… 219
习题与思考题…… 221
参考文献…… 222

**第六章 高聚物的分子运动**…… 224
第一节 高聚物的分子热运动…… 224
6.1.1 高分子热运动的主要特点…… 224
6.1.2 高聚物的力学状态和热转变…… 226
6.1.3 高聚物的次级松弛…… 228
第二节 高聚物的玻璃化转变…… 228
6.2.1 玻璃化转变现象和玻璃化温度的测量…… 228
6.2.2 玻璃化转变理论…… 233
6.2.3 影响玻璃化温度的因素…… 244
6.2.4 玻璃化转变的多维性…… 260
第三节 高聚物的粘性流动…… 261
6.3.1 高聚物粘性流动的特点…… 261
6.3.2 影响粘流温度的因素…… 265
6.3.3 高聚物的流动性表征…… 266
6.3.4 剪切粘度的测量方法…… 269
6.3.5 高聚物熔体的流动曲线…… 274
6.3.6 加工条件对高聚物熔体剪切粘度的影响…… 276
6.3.7 高聚物分子结构因素对剪切粘度的影响…… 280
6.3.8 剪切流动的法向应力和高聚物熔体的弹性效应…… 286
6.3.9 拉伸粘度…… 291
习题与思考题…… 292
参考文献…… 294

**第七章　高聚物的力学性质**…… 295
第一节　玻璃态和结晶态高聚物的力学性质…… 295
7.1.1　描述力学性质的基本物理量…… 295
7.1.2　几种常用的力学性能指标…… 299
7.1.3　几类高聚物的拉伸行为…… 303
7.1.4　高聚物的屈服…… 309
7.1.5　高聚物的破坏和理论强度…… 312
7.1.6　影响高聚物实际强度的因素…… 314
第二节　高弹态高聚物的力学性质…… 322
7.2.1　橡胶的使用温度范围…… 322
7.2.2　高弹性的特点…… 325
7.2.3　橡胶弹性的热力学分析…… 326
7.2.4　橡胶弹性的统计理论…… 329
7.2.5　内能对橡胶弹性的贡献…… 334
7.2.6　橡胶弹性与交联网结构的关系…… 338
7.2.7　橡胶的极限性质…… 341
第三节　高聚物的力学松弛——粘弹性…… 343
7.3.1　高聚物的力学松弛现象…… 343
7.3.2　粘弹性的力学模型…… 351
7.3.3　粘弹性与时间、温度的关系——时温等效原理…… 357
7.3.4　Boltzmann 叠加原理…… 359
7.3.5　测定高聚物粘弹性的实验方法…… 360
7.3.6　高聚物的松弛转变及其分子机理…… 364
习题与思考题…… 367
参考文献…… 369

**第八章　高聚物的电学性质**…… 371
第一节　高聚物的极化及介电常数…… 372
8.1.1　电介质在外电场中的极化现象…… 372
8.1.2　高分子电介质的极化现象的分子解释…… 373
8.1.3　介电常数与分子极化率的关系…… 375
8.1.4　高聚物的介电常数及其与结构的关系…… 377
第二节　高聚物的介电损耗…… 380
8.2.1　介电损耗的意义及其产生的原因…… 380
8.2.2　介电损耗的表征…… 381
8.2.3　影响介电损耗的因素…… 383
8.2.4　高聚物的介电松弛谱…… 387
第三节　高聚物的导电性…… 393
8.3.1　材料导电性的表征…… 393
8.3.2　高聚物的导电特点…… 394
8.3.3　表面电阻率和体积电阻率…… 395
8.3.4　高聚物的导电性与分子结构的关系…… 396

8.3.5 影响导电性的其他因素…… 399
第四节 高聚物的介电击穿…… 400
8.4.1 介电击穿现象和介电强度…… 400
8.4.2 高聚物介电击穿的机理…… 401
8.4.3 高聚物的实际介电强度…… 402
第五节 高聚物的静电现象…… 404
8.5.1 实验现象…… 404
8.5.2 静电起电机理…… 404
8.5.3 静电的危害和防止…… 406
习题与思考题…… 408
参考文献…… 408

**第九章 高聚物的分析与表征**…… 409
第一节 研究高分子链结构与形态的方法…… 409
9.1.1 质谱法…… 410
9.1.2 热解气相色谱法…… 413
9.1.3 红外与拉曼光谱…… 416
9.1.4 准弹性光散射 (QELS) …… 429
9.1.5 核磁共振法…… 441
第二节 研究高分子聚集态结构与形态的方法…… 445
9.2.1 电子显微镜法研究高分子的聚集态结构…… 445
9.2.2 X射线衍射和X光小角散射法 …… 451
9.2.3 小角激光散射法 (SALS) …… 456
9.2.4 光电子能谱及其在高分子中的应用…… 458
参考文献…… 462

# 第一章　高分子链的结构

## 第一节　概　　论

### 1.1.1　高分子科学的诞生与发展[1-3]

高分子物理是一门新兴的学科，是在人们长期的生产实践和科学实验的基础上逐渐发展起来的。很久以前，木材、棉、麻、丝、毛、漆、橡胶、皮革和各种树脂等天然高分子材料都已经在人们的生活和生产中得到了广泛的应用。有些加工方法改变了天然高分子的化学组成，如橡胶的硫化、皮革的鞣制、棉麻的丝光处理，以及把天然纤维制成人造丝、赛璐珞等。尽管这些技术取得了重要的结果和丰富的经验，然而，人们并不知道它们的化学组成和结构。直到19世纪的中叶，都还属于高分子科学的蒙昧时期。

自上个世纪的后期，化学家们才开始研究羊毛、蚕丝、纤维素、淀粉和橡胶等天然高分子的化学组成、结构和形态学。另一方面，无意和有意地合成了一批新的高分子化合物。它们通常以粘稠的液体或无定形粉末的形态出现，无法纯化和分析，因而不受注意，往往被当作废物抛弃。有些高分子化合物虽然投入生产并得到应用，但是人们只知道它是“材料”，并不知道它是“高分子”。到本世纪初期，化学改性和人工合成的高分子才在人们的生活中崭露头角。可以说，这是高分子科学的萌芽时期。

高分子学说是一个“难产儿”，它经历了50年的争论才艰难地诞生。而高分子物理学就是在这个过程中产生的，同时，它也为高分子学说的诞生立下了汗马功劳。

早在1877年，F. A. Kekulé就曾指出：绝大多数与生命直接联系在一起的天然有机物——蛋白质、淀粉、纤维素——可以由很长的链组成，并且这种特殊的结构决定它们具有特殊的性质。但当时有机化学和胶体化学的传统，以压倒的优势掩盖了这一真理的声音。

当时，有机化学家可以熟练地合成和提纯小分子有机物，并分析它们的组成，准确地测定它们的熔点、沸点和分子量等。但是，当他们遇到高分子时，就束手无策了。这种粘糊糊的东西，不能用已往的手段提纯和分析，它们不能升华和结晶，也没有固定的熔点和沸点，甚至连表征化合物的最重要的参数——分子量也捉摸不定。因此，有机化学家们认为这种物质不是纯粹的化合物，而是由小分子通过“次价”力结合而成的聚集体，有不少人认为这种物质的溶液是胶体体系。

1893年，E. Fischer曾设想纤维素是一种由葡萄糖单元连结而成的长链，但并没有证明。他详细地研究了糖和氨基酸的化学组成和空间结构，并将氨基酸逐个连接成多肽，直到分子量超过1000。1906年他报告说，他所合成的十八肽已与天然蛋白质相似。他所制备的聚合度为30的单分散多肽是科学上的巨大成就，证明多肽是由许多氨基酸单元通过正常的—CO—NH—化学键相连而成的线型长链分子，这一工作孕育了高分子学说的基本思想。

1920年，H. Staudinger发表了他的划时代的文献“论聚合”，他根据实验结果，论证了聚合过程是大量的小分子自己结合起来的过程。并预言了一些含有某种官能团的有机

物可通过官能团间的反应而聚合，他建议了聚苯乙烯、聚甲醛、天然橡胶的长链结构式。它们是由共价键联结起来的大分子，但分子的长度不完全相同，所以不能用有机化学中“纯粹化合物”的概念来理解大分子。这些大分子是许多同系物的混合物，它们彼此结构相似，性质差别很小，难以分离，其分子量只能是一种平均值，……这些光辉的看法开始拨开了人们眼前的迷雾。

然而，由于高分子的降解和当时实验方法的粗糙，使分子量的测定不能重复，这又给那些胶体缔合论者找到了反对大分子学说的借口。他们认为用溶液的依数性所测得的不是溶质的分子量，而是胶粒的重量，因胶粒不稳定，所以结果不重复。这样，双方观点相持不下。

此后，人们改进了实验方法，通过渗透压，端基分析法测定高分子化合物的分子量，所得结果一致。用超离心机把含有蛋白质的胶体溶液在不同的温度和不同的盐溶液中进行超离心分析时，证明分子量是均一的。电泳法研究结果表明，对于一定的蛋白质，每单位质量所带的电荷数总是相等的。另外，也成功地获得了尿素酶的结晶。这许多发现都是用胶体缔合的理论所不能解释的。因此，在1930年初，才认识到在有机胶体中所遇到的是真正的高分子。

1932年，Staudinger提出了溶液粘度与分子量的关系式。从此，人们又多了一种观测大分子的有力工具。

通过大量的实验事实，雄辩地证明了大分子的存在，人们又称它为“高分子”或“聚合物”。高分子学说得到愈来愈多的人们的承认，至30年代末期，高分子学说终于战胜了胶体缔合论，这一时期是高分子学说的争鸣时期，是一个重要的里程碑。从此，高分子科学得到了欣欣向荣的健康的发展。

一旦高分子学说被确立起来，便有力地促进了合成高分子工业的发展，一大批合成材料生产出来并迅速商品化，它们可作为纤维，塑料，橡胶，涂料或粘合剂。反过来，这些合成高分子的出现又为理论研究提供了大量的实验材料和积累了丰富的数据，促进了高分子物理的发展。在这一时期，Ostwald和Svedberg发展了研究胶体体系的物理化学方法，利用扩散、沉降、粘度和浊度的测定，建立了高分子溶液定量研究的基础。后来，基于Laue，Bragg，Debye等X射线衍射的发现，Scherrer指出可用这一方法阐明固态甚至微晶物质的结构，终于导致用X射线研究聚合物材料的聚集态结构。

从30年代至40年代，高分子物理领域中最有代表性的工作有下述几件：W. Kuhn、E. Guth和H. Mark等把统计力学用于高分子链的构象统计，并建立了橡胶高弹性的统计理论；T. Svedberg把超离心技术发展成为测定高分子的分子量以及分子量分布的方法，并用它测定了蛋白质的分子量；1942年，P. J. Flory和M. L. Huggins利用似晶格模型推导出高分子溶液的热力学性质，这使渗透压等高分子稀溶液的依数性质得到了理论上的解释；P. Debeye，和B. H. Zimm等发展了光散射法研究高分子溶液的性质；1949年，在大量的流体力学理论研究的基础上，Flory和Fox把热力学和流体力学联系起来，使高分子溶液的粘度、扩散、沉降等宏观性质与分子的微观结构有了联系；另外，对高分子聚集态的粘弹性质（如转变现象，松弛行为等）的研究也取得了重要成果，最著名的是A. V. Tobolsky，M. L. Williams，R. F. Landel，J. D. Ferry以及P. E. Rouse，F. Bueche和B. H. Zimm等人的工作。J. D. Watson和F. H. C. Crick用X射线衍射法研究高分子的晶态结构，于1953年确定了脱氧核糖核酸的双螺旋结构。此后人们发现许多天然高分子和合成高

分子都具有这种奇特的结构。此外，像偏振红外吸收光谱，旋光色散，核磁共振，示差热分析，在密度梯度池中的沉降和扩散等聚合物鉴定的新方法都得到了一定程度的发展。至50年代，高分子物理学即基本形成。

概括起来，高分子物理的内容主要由三个部分组成。第一方面是高分子的结构，包括单个分子的结构和聚集态的结构。这是很重要的方面，因为结构是对材料的性能有着决定性影响的因素。第二方面是高分子材料的性能，其中主要是粘弹性，这是高分子材料最可贵之处，也是为低分子材料所缺乏的性能。研究粘弹性可以借助于力学方法，电学方法以及其它手段。那么，结构和性能之间又是通过什么内在因素而联系起来的呢？这就是分子的运动。因为高分子是如此庞大，结构又是如此复杂，它的运动形式千变万化，用经典力学研究高分子的运动有着难以克服的困难，只有用统计力学的方法才能描述高分子的运动。通过分子运动的规律，把微观的分子结构与宏观的物理性质联系起来。因此，分子运动的统计学是高分子物理的第三个方面。

此后，高分子物理这门学科仍在继续迅速地发展着。50年代后半期由 Ziegler 发现，Natta 发展的配位催化剂引发的定向聚合，使结构和物性理论受到很大的推动。用这种催化剂，除了能控制乙烯基聚合物的不对称碳原子的立体构型，控制双烯类聚合物的顺反异构以外，还使烯烃的低压聚合成为可能。这一成果促进了结晶结构和旋转位能的研究。从无支化的低压聚乙烯中首次观察到高分子单晶，以致发现了高分子特有的高次结构，而这种高次结构与各种物理性质有很大的关系。

近10年来高分子科学有两个新的动向，其一是向生命现象靠拢，另一个是更加精密化。空间结构、超结构和高分子电解质的研究发展使生物高分子与合成高分子的距离缩小。高分子已不仅用作以力学特性为主的结构材料，而且试图用作各种功能材料。与工业上的这种动向相对应，详细研究高分子对电、光、热、化学变化等各种刺激的响应，以及开拓能合成具备这些特性而结构奇妙的高分子的特殊反应也很热门。这样，高分子科学始终保持着年轻的活力。

我国对子高分子科学的研究自50年代开始，随着高分子工业的迅速发展，研究的课题在不断扩展和深入，其中最突出的成就是1965年用人工合成的方法制成结晶牛胰岛素，这是世界上出现的第一个人工合成的蛋白质，对于揭开生命的奥秘有着重大的意义[4]。

近年来，随着中国石油化学工业的发展，高分子工业也受到很大促进而迅速发展起来。相应地，理论研究工作已深入到高分子科学的各个领域，并取得了一批令人瞩目的成果。

### 1.1.2 高分子结构的特点

材料的物理性能是分子运动的反映，结构是了解分子运动的基础。研究高分子结构的意义在于了解分子内和分子间相互作用的本质，即通过对于分子运动的理解建立结构与性能间的内在联系，掌握了结构与性能的关系，就有可能合成具有指定性能的聚合物，或改善现有聚合物的性能，使其更能满足实际需要，并为聚合物的分子设计和材料设计打下科学基础。

高聚物的结构是非常复杂的，与低分子物质相比有如下几个特点：

1. 高分子是由很大数目（$10^3$—$10^5$ 数量级）的结构单元组成的。每一结构单元相当于一个小分子，这些结构单元可以是一种（均聚物），也可以是几种（共聚物），它们以

共价键相连接，形成线型分子、支化分子、网状分子等。

2．一般高分子的主链都有一定的内旋转自由度，可以使主链弯曲而具有柔性。并由于分子的热运动，柔性链的形状可以不断改变。如果化学键不能作内旋转，或结构单元有强烈的相互作用，则形成刚性链而具有一定的形状。

3．高分子结构的不均一性是一个显著特点。即使是相同条件下的反应产物，各个分子的分子量、单体单元的键合顺序、空间构型的规整性、支化度、交联度以及共聚物的组成及序列结构等都存在着或多或少的差异。

4．由于一个高分子链包含很多结构单元，因此结构单元间的相互作用对其聚集态结构和物理性能有着十分重要的影响。

5．高分子的聚集态有晶态和非晶态之分，高聚物的晶态比小分子晶态的有序程度差很多，存在很多缺陷。但高聚物的非晶态却比小分子液态的有序程度高，这是因为高分子的长链是由结构单元通过化学键联结而成的，所以沿着主链方向的有序程度必然高于垂直于主链方向的有序程度，尤其是经过受力变形后的高分子材料更是如此。

6．要使高聚物加工成有用的材料，往往需要在其中加入填料、各种助剂、色料等。有时用两种或两种以上的高聚物共混改性，这些添加物与高聚物之间以及不同的高聚物之间是如何堆砌成整块高分子材料的，又存在着所谓织态结构问题。织态结构也是决定高分子材料性能的重要因素。

### 1.1.3 高分子结构的内容[5]

高分子结构的内容可分为链结构与聚集态结构两个组成部分。链结构又分为近程结构和远程结构。近程结构包括构造与构型。构造是指链中原子的种类和排列，取代基和端基的种类，单体单元的排列顺序，支链的类型和长度等。构型是指某一原子的取代基在空间

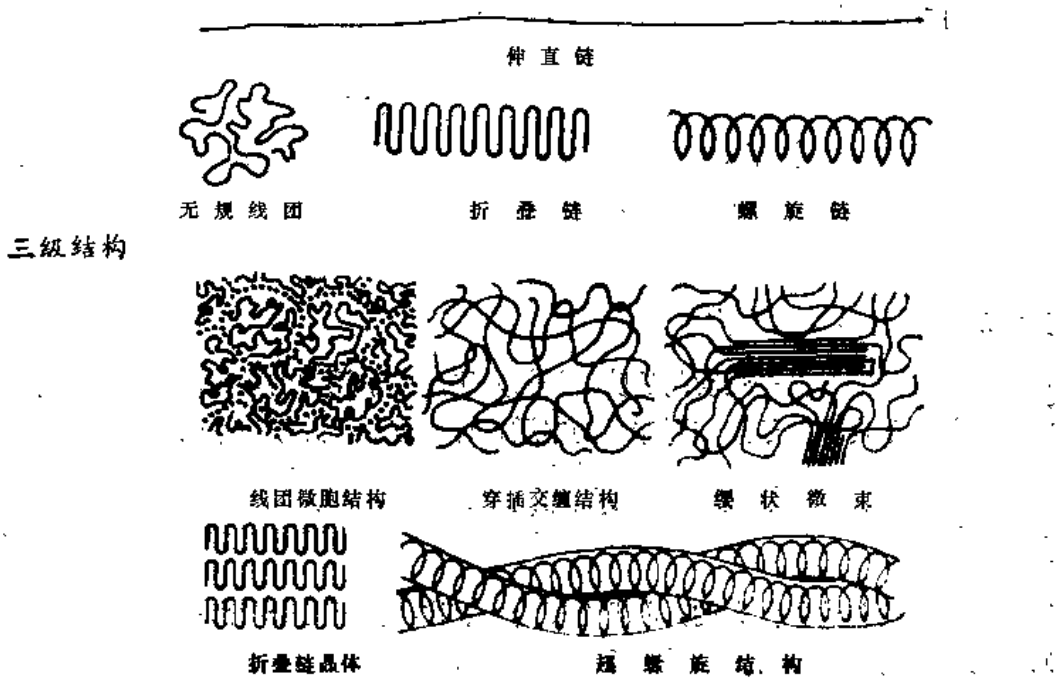



图 1-1 高分子的二级和三级结构示意图

的排列。近程结构属于化学结构，又称一级结构。远程结构包括分子的大小与形态，链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。远程结构又称二级结构。链结构是指单个分子的结构和形态。聚集态结构是指高分子材料整体的内部结构，包括晶态结构，非晶态结构，取向态结构，液晶态结构以及织态结构。前四者是描述高分子聚集体中的分子之间是如何堆砌的，又称三级结构。织态结构和高分子在生物体中的结构则属于更高级的结构。

高分子的二级结构和三级结构见图 1-1 所示。

## 第二节　高分子链的近程结构[6-7]

### 1.2.1　结构单元的化学组成

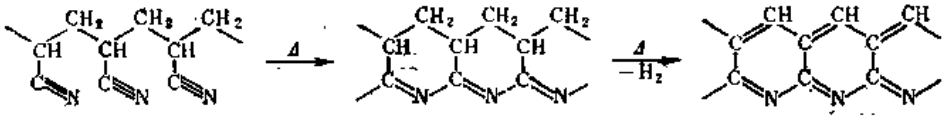
人们通过长期的实践和研究，证明高分子是链状结构。一般合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的链状分子，称为高分子链，高分子链中的重复结构单元的数目称为聚合度。高分子链的化学组成不同，聚合物的化学和物理性能也不同。例如：

分子主链全部由碳原子以共价键相联结的碳链高分子，它们大多由加聚反应制得，如常见的聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等，这类高聚物不易水解。

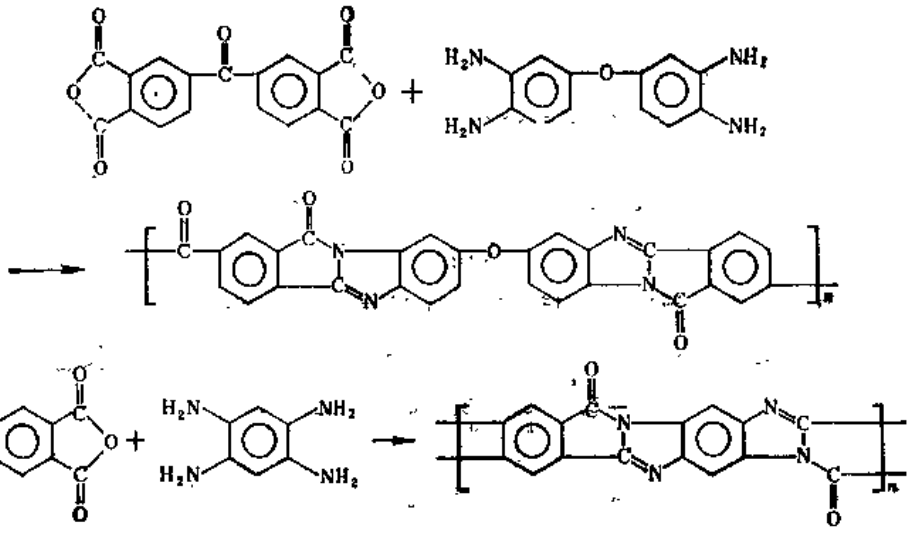
分子主链由两种或两种以上的原子如氧、氮、硫、碳等以共价键相联结的杂链高分子，如聚酯、聚酰胺、酚醛树脂、聚甲醛、聚砜等，这类聚合物是由缩聚反应或开环聚合而制得，因主链带有极性，较易水解、醇解或酸解。

主链中含有硅、磷、锗、铝、钛、砷、锑等元素的高分子称为元素高分子，这类聚合物一般具有无机物的热稳定性及有机物的弹性和塑性。

分子的主链不是一条单链而是像“梯子”和“双股螺线”那样的高分子链。例如聚丙烯腈纤维受热时，在升温过程中会发生环化芳构化而形成梯形结构．继续高温处理则成为碳纤维，可作为耐高温高聚物的增强填料。



又如以二苯甲酮四羧酸二酐和四氨基二苯醚聚合可得分段梯型聚合物，以均苯四甲酸二酐和四氨基苯聚合可得全梯型聚合物：



这类高分子的链在受热时不易被打断。即使几个键断了，只要不是在同一个梯格或螺圈里，不会降低分子量，只有当一个梯格或螺圈里的两个键同时断开时，分子量才会降低，这样的几率当然要小得多。因此这类聚合物一般都具有较高的热稳定性。

此外还有片型、带型、遥爪型等特殊结构的高分子链。

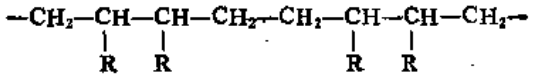
除了结构单元的组成以外，端基对聚合物性能的影响也不容忽视。合成高分子链的端基取决于聚合过程中链的引发和终止机理，端基可能来自单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂，其化学性质与主链很不相同。

端基对聚合物的热稳定性影响很大，链的断裂可以从端基开始，所以有些高分子需要封头，以提高耐热性。例如聚甲醛的羟端基被酯化后，热稳定性显著提高。聚碳酸酯也有封头的问题，羟端基和酰氯端基都能促使聚碳酸酯在高温下降解，使热稳定性降低。所以在聚合过程中需要加入单官能团的化合物，如苯酚类，这样既可封头提高耐热性，又可控制分子量。

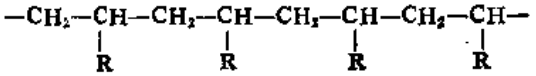
通过对端基的研究，可以得到有关合成机理的信息。同时，在适当条件下，还可用端基分析法测定分子量和支化度。

### 1.2.2 键接结构

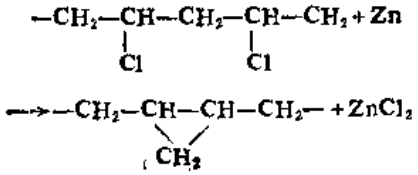
键接结构是指结构单元在高分子链中的联结方式，它也是影响性能的重要因素之一。在缩聚和开环聚合中，结构单元的键接方式一般都是明确的，但在加聚过程中，单体的键接方式可以有所不同。例如单烯类单体（$CH_2=CHR$）在聚合过程中可能的键接方式有头-头（尾-尾）接



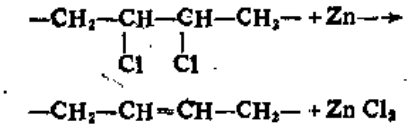
和头-尾接



之分，当然也有可能是两种方式同时出现的无规键接。这种由结构单元间的联结方式不同所产生的异构体称为顺序异构体。许多实验证明：在自由基或离子型聚合的产物中，大多数是头-尾键接的。例如研究聚氯乙烯的键接结构，可用化学方法，即在二氧六环中将锌粉与聚氯乙烯共煮，从脱氯量来推测其键接结构[8]。若聚氯乙烯分子的结构单元是头-尾相接的，将发生如下反应

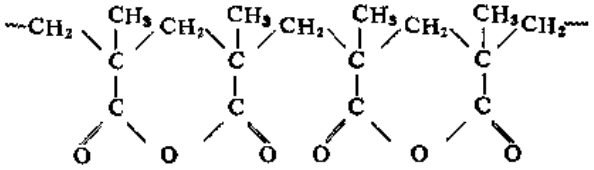


统计法计算的结果说明，反应完成后，可除去试样中总含氯量的86.5%，且产物中含有环丙烷单元。若聚氯乙烯的键接结构是头-头（尾-尾）相接，则按下式反应

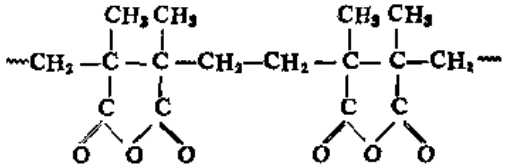


产物中含有双键，脱氯量可达100%。若键接方式是无规的，则脱氯量应为81.6%。实验测定结果：锌可除去聚氯乙烯试样中总含氯量的84—87%，因此推知聚氯乙烯为头-尾键接。另外从红外光谱中发现经脱氯后的聚氯乙烯中含有86%的环丙烷结构，双键的含量很少，这也说明聚氯乙烯以头-尾接为主。

聚甲基丙烯酸在200℃加热降解，有两种反应发生，小部分高分子链降解成单体，大部分发生脱水成环反应。若聚甲基丙烯酸是头-尾键接，脱水反应产生六元环结构。



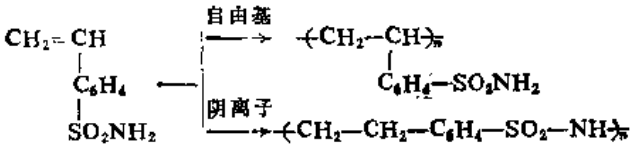
若聚甲基丙烯酸是头-头（尾-尾）键接，则产生五元环结构。



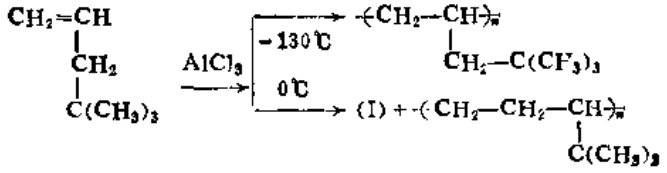
红外光谱研究的结果证明只有六元环结构存在，因此聚甲基丙烯酸的分子链是头－尾键接的。

对于烯类高分子而言，虽然头-尾键接方式占压倒优势，但也不能排除头-头键接结构的存在，例如聚醋酸乙烯酯中就含有少量的头-头键接；聚偏氟乙烯中头-头键接含量为8-12%；聚氟乙烯中头-头键接含量可高达16%。

此外，在特定的聚合条件下，单体单元的结构会发生某些异常变化。例如，在强碱的作用下，丙烯酰胺并不生成聚丙烯酰胺，而是异构化并生成聚（β-氨基丙酸）。对乙烯基苯磺酰胺的情况也相似：



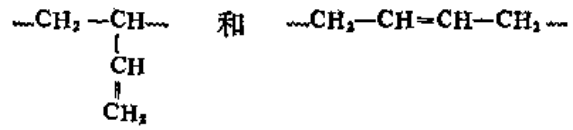
在阴离子聚合中，也会出现异构化，例如4，4-二甲基-1-戊烯的聚合：



甚至在丙烯聚合中，使用某种催化剂会生成聚乙烯。这种单体单元和单体不相似的聚合物称为“变幻聚合物”或“奇异聚合物”。

通常，可通过选择催化剂控制聚合反应，使之主要只生成一种结构。然而，在正常的聚合条件下，必须考虑少数单体单元会发生异常反应，使高分子链中存在少量其它的键接结构。例如聚氯乙烯中有双键的存在；聚苯乙烯中有醌基结构的存在等。高分子链中的这些异常结构，有可能影响高聚物的热稳定性。

双烯类聚合物的键接结构更为复杂，如丁二烯，在聚合过程中有1，2-加聚和1，4-加聚，分别得到如下两种产物



对于1,2-加聚和3,4-加聚，可能有头-尾和头-头等不同的键接方式；对于1,4-加聚，又有顺式和反式等各种构型。

在第二（或第三）碳原子上有取代基的双烯类单体

$$CH_2=CR-CH=CH_2$$

在1,4-加聚中也有头-尾和头-头两种键接方式存在。自由基聚合的聚氯丁二烯，其1，4-加成产物中主要是头-尾相接，但头-头键接含量有时可高达30%；在聚顺氯丁二烯分子链中，头-头键接含量为40—50%。至于聚异戊二烯可能有1,4-；1,2- 及3,4-三种加聚类型。

分子链中结构单元的连接方式往往对聚合物的性能有比较明显的影响，用来作为纤维的高聚物，一般都要求分子链中单体单元排列规整，使聚合物结晶性能较好，强度高，便于抽丝和拉伸。例如用聚乙烯醇做维尼纶，只有头尾连接才能使之与甲醛缩合生成聚乙烯醇缩甲醛。如果是头头相接的，羟基就不易缩醛化，使产物中仍保留一部分羟基，这是维尼纶纤维缩水性较大的根本原因。而且羟基的数量太多，会使纤维的强度下降。为了控制高分子链的结构，往往需要改变聚合条件。一般来说，离子型聚合的比自由基聚合的产物，头-尾结构的含量要高一些。

### 1.2.3 支化与交联

一般高分子都是线型的，分子长链可以蜷曲成团，也可以伸展成直线，这取决于分子本身的柔顺性及外部条件。线型高分子的分子间没有化学键结合，在受热或受力情况下分子间可互相移动（流动），因此线型高聚物可以在适当溶剂中溶解，加热时可以熔融，易于加工成型。

如果在缩聚过程中有三个或三个以上官能度的单体存在；或在加聚过程中，有自由基的链转移反应发生；或双烯类单体中第二双键的活化等，都能生成支化的或交联的高分子。

支化高分子的化学性质与线型分子相似，但支化对物理机械性能的影响有时相当显著。例如高压聚乙烯（低密度聚乙烯），由于支化破坏了分子的规整性，使其结晶度大大降低。低压聚乙烯（高密度聚乙烯）是线型分子，易于结晶，故在密度、熔点、结晶度和硬度等方面都要高于前者，见表1-1。

表1-1 高压聚乙烯与低压聚乙烯性能比较表

| | 密　　度 | 熔　　点 | 结 晶 度 | 用　　途 |
|---|---|---|---|---|
| 高压聚乙烯 | 0.91—0.94 | 105℃ | 60—70% | 薄　膜（软性） |
| 低压聚乙烯 | 0.95—0.97 | 135℃ | 95% | 瓶、管、棒等（硬性） |

支化高分子又有星型、梳型和无规支化之分，它们的性能也有差别。

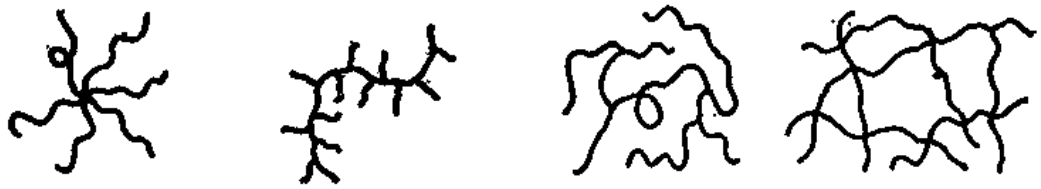


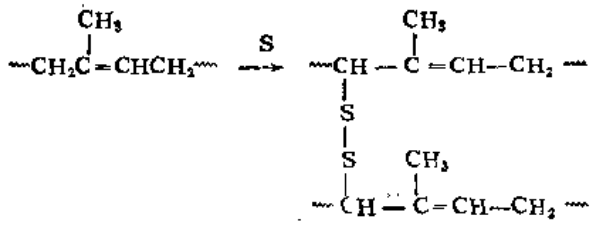

图 1-2 高分子链的支化与交联

图 1-2 表示高分子链的支化与交联情况。一般说来，支化对于高分子材料的使用性能是有影响的。支化程度越高，支链结构越复杂，则影响越大。例如无规支化往往降低高聚物薄膜的拉伸度。以无规支化高分子制成的橡胶，其抗张强度及伸长率均不及线型分子制成的橡胶。

通常，以支化点密度或两相邻支化点之间的链的平均分子量来表示支化的程度，称为支化度。

高分子链之间通过支链联结成一个三维空间网型大分子时即成为交联结构。交联与支化是有质的区别的，支化的高分子能够溶解，而交联的高分子是不溶不熔的，只有当交联度不太大时能在溶剂中溶胀。热固性塑料（酚醛、环氧、不饱和聚酯等）和硫化的橡胶都是交联的高分子。

橡胶的硫化是使聚异戊二烯的分子之间产生硫桥。



未经硫化的橡胶，分子之间容易滑动，受力后会产生永久变形，不能回复原状，因此没有使用价值。经硫化的橡胶，分子之间不能滑移，才有可逆的弹性变形，所以橡胶一定要经过硫化变成交联结构后才能使用。

又如聚乙烯，虽然熔点在 125℃ 以上，但在 100℃ 以上使用时会发软。经过辐射交联或化学交联后，可使其软化点及强度大大提高。见表 1-2。交联聚乙烯大都用作电气接头、电缆和电线的绝缘套管。

表 1-2 包装用辐射聚乙烯薄膜的性能

| 性　　能 | 交联聚乙烯 | 高压聚乙烯 | 低压聚乙烯 |
|---|---|---|---|
| 拉伸强度（兆帕斯卡） | 50—100 | 10—20 | 20—70 |
| 断裂伸长率（%） | 60—90 | 50—600 | 5—400 |
| 热封温度范围（℃） | 150—250 | 125—175 | 140—175 |

高分子的交联度不同，性能也不同，交联度小的橡胶（含硫 5% 以下）弹性较好，交联度大的橡胶（含硫 20—30%）弹性就差，交联度再增加，机械强度和硬度都将增加，最

终失去弹性而变脆。所谓交联度，通常用相邻两个交联点之间的链的平均分子量 $\overline{M}_c$ 来表示。交联度愈大，$\overline{M}_c$ 愈小。或者用交联点密度表示，交联点密度的定义为交联的结构单元占总结构单元的分数，即每一结构单元的交联几率。由溶胀度的测定和力学性质的测定可以估计交联度。

### 1.2.4 共聚物的结构[9,10]

由两种以上单体单元所组成的聚合物称为共聚物。对于共聚物来说，除了存在均聚物（由一种单体生成的聚合物）所具有的结构因素以外，又增加了一系列复杂的结构问题。以由 A 和 B 两种单体单元所生成的二元共聚物为例，按其连接方式可分为交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物与接枝共聚物几种类型

—ABABABABABABAB— 交替共聚物

—AABAABABBBABAA— 无规共聚物

—AAABBBBBBBBAAA— 嵌段共聚物

—AAAAAAAAAAAAAA— 接枝共聚物

B B B

B B B

B B

B

嵌段共聚物和接枝共聚物是通过连续而分别进行的两步聚合反应得到的，所以称之为多步聚合物。

共聚物在其平均组成、单体单元序列的平均长度，以及组成分布与序列分布上存在着或多或少的差异，常用这些参数来描述共聚物的结构。

共聚物中如含有结构相差很大、或具有特征的元素或基团、或具有放射性示踪原子的单体单元，则其组成是很容易确定的。由化学法（元素分析、官能团测定等）和光谱法（红外、紫外、核磁共振等）以及放射性的测定，都可以得到共聚物的平均组成。平均组成还可以通过折光指数的测定及浊度滴定法进行测定。

单用平均组成还不足以表征共聚物的结构。一般说来，共聚物分子的化学结构是不均匀的。随着分子量的变化，其组成也存在着某种分布。用以测定共聚物组成分布的方法主要有三种：交叉分级法、在密度梯度场中的平衡沉降法与凝胶色谱法。第一个方法是根据逐步沉淀分级原理，采用两组溶剂-沉淀剂体系进行交叉分级。第一个体系要求相分离发生的条件对试样分子量的依赖性较为敏感，从而得到以分子量为序的级分。第二个体系要求对试样的组成（或官能团）敏感，用来对第一次分级所得到的级分进行第二次分级，从而得到以组成为序的级分。然后再借助于光谱、核磁共振、气相色谱等分析方法测定每个级分的组成。这个方法的缺点是，一方面十分繁琐费时，而且由于分级所得的级分并非理想的单分散的，因此测出的组成也只是每个级分的平均值。

密度梯度场中的平衡超离心法，需要配制两种溶剂的混合物，其中之一的密度低于另一种，而任何组成的共聚物的密度都介于这两种溶剂的密度之间。当达到离心平衡时，在一定的重力场中会形成一个密度梯度场。而不同组成的共聚物就停留在密度梯度场中的不同位置上，它所受到的浮力等于离心产生的重力。在适当的条件下，组成分布可以通过这个方法来作定量的研究。

用凝胶色谱法研究共聚物，不仅大大简化了分离手续，缩短了分离时间，而且提高了分离效率。将凝胶色谱配以光谱、核磁共振等分析方法，或直接在凝胶色谱仪中使用双检测器，如示差折光仪及紫外吸收检测器，或示差折光仪及红外吸收光谱仪，就可以快速而细致地同时测定共聚物的组成分布及分子量分布（见第五章）。

无规共聚物的结构中还存在序列问题。如A、B两种单体共聚，其相邻两单元的键接就可能有(AA)，(AB)及(BB)三种方式；其相邻三单元的键接就可能有(AAA)、(BBB)、(AAB)、(ABB)、(ABA)和(BAB)六种方式，共聚物序列的长度和分布与单体的性质、配比和聚合条件有关。

为描述共聚物的序列结构，常用的参数有各单体单元的平均序列长度和嵌段数$R$。以如下由A和B两种单体单元所组成的共聚物分子为例：

$$\underline{A}\,\underline{B}\,\underline{AA}\,\underline{BBB}\,\underline{A}\,\underline{BB}\,\underline{AA}\,\underline{BBBB}\,\underline{AAA}\,\underline{B}$$

短划表示序列，就是由同类单体直接相连的嵌段。对于单体A和单体B来说，其平均序列长度分别为

$$\overline{\langle L_A\rangle}_n=9/5 \quad 和 \quad \overline{\langle L_B\rangle}_n=11/5$$

嵌段$R$的含意是指在100个单体单元中出现的各种嵌段的总和（A和B序列的总和）。对于上述例子，$R=50$。可以证明，$R$与平均序列长度之间存在下列关系

$$R=200/(\overline{\langle L_A\rangle}_n+\overline{\langle L_B\rangle}_n)$$

当$R$为100时，表明是交替共聚。对于嵌段共聚物，当分子为无限长时，$R$的极限为零。而无规共聚物的$R$值介于这二者之间。因此，$R$值可表征共聚物的类型，$R$愈大愈富有交替性，$R$愈小愈富有嵌段性。

序列长度可以用某些物理与化学方法来测定。通常，这些方法都与聚合物的构造密切有关，因此某种方法只适用于某些特定的共聚物。化学方法是基于链的断裂或相邻侧基的反应。根据链断裂原理的方法，是利用共聚物中的一个组分只被某一反应所作用，而其它组分的链不起反应。例如，大约含2%的异戊二烯的异丁烯共聚物，可以被臭氧在双键位置降解。异丁烯序列的平均序列长度可以从未反应的异丁烯齐聚物的分子量来计算。

在物理方法中，核磁共振、紫外和红外光谱可用以处理较短的序列，X射线分析和差热分析可用以处理较长的序列。

此外，二元共聚物的序列结构还可以用AA、AB和BB键的分数$f_{AA}$、$f_{AB}$和$f_{BB}$来描述。

不同的共聚物结构，对材料性能的影响也各不相同。在无规共聚物的分子链中，两种单体无规则地排列，既改变了结构单元的相互作用，也改变了分子间的相互作用，因此，无论在溶液性质，结晶性质或力学性质方面，都与均聚物有很大的差异。例如，聚乙烯、聚丙烯均为塑料，而丙烯含量较高的乙烯-丙烯无规共聚的产物则为橡胶；Kel-F橡胶是三氟氯乙烯和偏氟乙烯的共聚物；聚四氟乙烯是不能熔融加工的塑料，但四氟乙烯与六氟丙烯的共聚产物则为热塑性塑料。

为了改善高聚物的某种使用性能，往往采取几种单体进行共聚的方法，使产物兼有几种均聚物的优点。例如聚甲基丙烯酸甲酯是一种很好的塑料，性能与聚苯乙烯类似。由于聚甲基丙烯酸甲酯的分子中带有极性的酯基，使分子与分子之间的作用力比聚苯乙烯大，因此在高温时流动性差，不宜采取注塑成型法加工。如果将甲基丙烯酸甲酯与少量苯乙烯共聚，可以改善树脂的高温流动性，能采用注塑法成型。又如苯乙烯与少量丙烯腈共聚后，

其冲击强度、耐热性、耐化学腐蚀性都有所提高，可供制造耐油的机械零件。

ABS 树脂是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物。共聚方式是无规共聚与接枝共聚相结合，结构非常复杂：可以是以丁苯橡胶为主链，将苯乙烯丙烯腈接在支链上；也可以是以丁腈橡胶为主链，将苯乙烯接在支链上；当然还可以苯乙烯-丙烯腈的共聚物为主链，将丁二烯和丙烯腈接在支链上等等，这类接枝共聚物都称为 ABS。因为分子结构不同，材料的性能也有差别。总的来说，ABS 三元接枝共聚物兼有三种组分的特性。其中丙烯腈有 CN 基，能使聚合物耐化学腐蚀，提高制品的抗张强度和硬度；丁二烯使聚合物呈现橡胶状韧性，这是制品抗冲强度增高的主要因素；苯乙烯的高温流动性能好，便于加工成型，且可改善制品的表面光洁度。因此 ABS 是一类性能优良的热塑性塑料。

用阴离子聚合法制得的苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物称为 SBS 树脂，其分子链的中段是聚丁二烯（顺式），两端是聚苯乙烯。聚丁二烯在常温下是一种橡胶，而聚苯乙烯是硬性塑料，二者是不相容的，因此 SBS具有两相结构。聚丁二烯段形成连续的橡胶相，聚苯乙烯段形成微区分散在树脂中，它对聚丁二烯起着交联的作用。由于聚苯乙烯是热塑性的，在高温下能流动，所以 SBS 是一种可用注塑的方法进行加工而不需要硫化的橡胶，又称为热塑性弹性体。

### 1.2.5 高分子链的构型[11]

构型是对分子中的最近邻原子间的相对位置的表征，也可以说，构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。这种排列是稳定的，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。构型不同的异构体有旋光异构和几何异构两种。

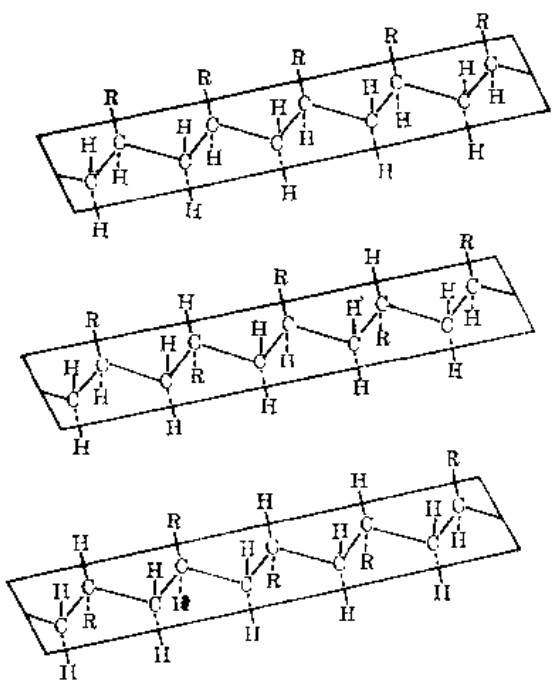


图 1-3 聚合物链的立体构型
上，全同立构；中，间同立构；下，无规立构

1. 旋光异构 饱和碳氢化合物分子中的碳，以 4 个共价键与 4 个原子或基团相连，形成一个四面体，4 个基团位于四面体的顶点，碳原子位于四面体的中心。当 4 个基团都不相同时，该碳原子称为不对称碳原子，以 C* 表示。这种有机物能构成互为镜影的两种异构体，表现出不同的旋光性，称为旋光异构体。

结构单元为—$CH_2$—C*HR— 型的高分子，在每一个结构单元中有一个C*原子，由于 C* 两端的链节不完全相同，因此 C* 是一个不对称碳原子。这样，每一个链节就有两种旋光异构体，它们在高分子链中有三种键接方式：假若高分子全部由一种旋光异构单元键接而成，则称为全同立构（立体构型）；由两种旋光异构单元交替键接，称为间同立构；两种旋光异构单元完全无规键接时，则称为无规立构。

图 1-3 是聚合物链的各种立体构型，自上而下分别表示全同、间同和无规立构。假定把

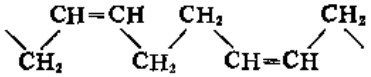
主链上的碳原子排列在平面上成为锯齿状，则全同立构链中的取代基 R 都位于平面的同一侧，间同立构链中的 R 基交替排列在平面的两侧，而无规立构链中的 R 基则任意排列在平面的两侧。

分子的立体构型不同时，材料的性能也有不同，例如全同立构的聚苯乙烯结构比较规整，能结晶，熔点为 240℃，而无规立构的聚苯乙烯结构不规整不能结晶，软化温度为 80℃。全同或间同的聚丙烯，结构比较规整，容易结晶，可以纺丝做成纤维，而无规聚丙烯却是一种橡胶状的弹性体。通常自由基聚合的高聚物大都是无规的，只有用特殊的催化剂才能制得有规立构的高聚物，这种聚合方法称为定向聚合。

全同立构的和间同立构的高聚物有时通称为“等规高聚物”，等规度是指高聚物中含有全同立构和间同立构的总的百分数。

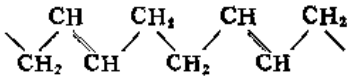
对小分子物质来说，不同的空间构型常有不同的旋光性，高分子链虽然含有许多不对称碳原子，但由于内消旋或外消旋作用，即使空间规整性很好的高聚物，也没有旋光性。

2．几何异构　1,4-加成的双烯类聚合物，由于内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式构型与反式构型之分，它们称为几何异构体。例如用钴、镍和钛催化系统可制得顺式构型含量大于 94% 的顺丁橡胶，其结构式如下：



顺式

而用钒或醇烯催化剂所制得的聚丁二烯橡胶，主要为反式构型。虽然都是聚丁二烯，由于结构的不同，性能就不完全相同，



反式

1,2-加成的全同立构或间同立构的聚丁二烯，由于结构规整，容易结晶，弹性很差，只能作为塑料使用。顺式的1,4-聚丁二烯，分子链与分子链之间的距离较大，在室温下是一种弹性很好的橡胶；反式1,4-聚丁二烯分子链的结构也比较规整，容易结晶，在室温下是弹性很差的塑料。几何构型对1,4-聚异戊二烯性能的影响也是如此，见表 1-3。

**表 1-3　几种高聚物的熔点和玻璃化温度**

| 聚合物 | 熔点 $T_m$（℃） | | 玻璃化温度 $T_g$（℃） | |
|---|---|---|---|---|
| | 顺式 1,4 | 反式 1,4 | 顺式 1,4 | 反式 1,4 |
| 聚异戊二烯 | 30 | 70 | −70 | −60 |
| 聚丁二烯 | 2 | 148 | −108 | −80 |

天然橡胶含有 98% 以上的 1,4-顺式聚异戊二烯及 2% 左右的 3,4- 聚异戊二烯，$T_m$=28℃，$T_g$=−73℃，柔软而具有弹性。古塔波胶为反式聚异戊二烯，有二种结晶状态，$T_m$ 分别为 65℃ 及 56℃，$T_g$=−53℃，在室温为硬韧状物。

## 第三节　高分子链的远程结构

### 1.3.1　高分子的大小

对化合物分子大小的量度，最常用的是分子量。对于低分子物质来说，当分子结构确

定以后，分子量是一个明确的数值，而且各个分子的分子量都相同。然而，高分子化合物却不是这样，由于聚合过程比较复杂，使生成物的分子量有一定分布，因而分子量不是均一的，聚合物分子量的这种特性称为“多分散性”。这样，高分子的分子量只有统计的意义，只能用统计平均值来表示，例如数均分子量 $\overline{M}_n$ 和重均分子量 $\overline{M}_w$ 等。

此外，还可以用聚合度作为衡量高分子大小的参数。聚合度是指高分子中所含的重复单元的数目，其值与分子量成正比。同样，聚合度也具有统计平均的意义。

平均分子量只能粗略地估量聚合物分子的大小。要清晰而细致地表明分子的大小，必须用分子量分布。分子量分布能够揭示聚合物同系物中各个组分的相对含量与分子量的关系。图 1-4 是分子量的微分分布曲线，横坐标是分子量，纵坐标是分子量为 $M$ 的组分的相对含量。根据这种图不仅能知道高分子的平均大小，还可以知道分子量的分散程度，即所谓分子量分布的宽度，分布宽时表明分子量很不均一，分布窄则表明分子量比较均一。

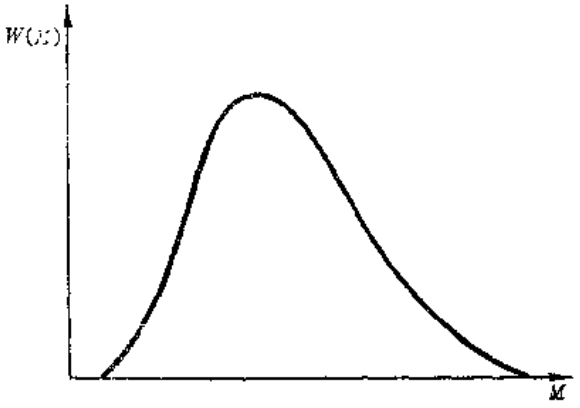


图 1-4　分子量微分分布曲线

分子量对高聚物材料的力学性能以及加工性能有重要影响。实验证明，聚合物的分子量或聚合度一定要达到某一数值后，才能显示出适用的机械强度，这一数值称为临界聚合度。对强极性高聚物来说，其临界聚合度约为 40，而非极性高聚物的临界聚合度约为 80，弱极性的介于二者之间。在临界聚合度以上，起初，产物的机械强度随着聚合度的增加很快增高，当聚合度大于 200—250 后，机械强度的增加趋势逐渐缓慢，当聚合度达到 600—700 时，产物的机械强度将趋近于某种极限值，与聚合度的增加关系不大，如图 1-5 所示。

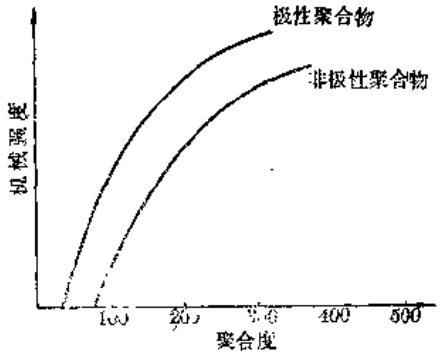


图 1-5　高聚物的聚合度对机械强度的影响

从图中可看出高聚物的分子量愈大，则机械强度愈大。然而，高聚物分子量增加后，分子间的作用力也增强，使高聚物的高温流动粘度增加，给加工成型带来困难。因此，高聚物的分子量也不宜过大，应兼顾使用和加工两方面的要求。

分子量分布对高分子材料的加工和使用也有很大影响。对于合成纤维来说，因其平均分子量比较小，如果分布较宽，小分子量的组分含量高，对其纺丝性能和机械强度不利。对于塑料也是如此，分子量分布窄一些，一般有利于加工条件的控制和提高产品的使用性能。然而，并非所有的聚合物都是分子量分布愈窄愈好。对于橡胶来说，情况恰恰相反。例如天然橡胶，平均分子量很大，加工很困难，因此加工常常要经过塑炼，使分子量降低，而且使分布变宽。这样，其中低分子量部分不仅本身粘度小，而且起增塑剂的作用，便于加工成型。

总之，分子量和分子量分布是影响材料性能的因素之一。

### 1.3.2 高分子链的内旋转构象

高分子的主链虽然很长，但通常并不是伸直的，它可以蜷曲起来，使分子采取各种形态。从整个分子来说，它可以蜷曲成椭球状，也可以伸直成棒状。从分子链的局部来说，它可以呈锯齿形或螺旋形。这些形态可以随条件和环境的变化而变化。

为什么高分子链有蜷曲的倾向呢？这要从单键的内旋转谈起。在大多数的高分子主链中，都存在着许多的单键，例如聚乙烯，聚丙烯，聚苯乙烯等，主链完全由 C—C 单键组成，在聚丁二烯和聚异戊二烯的主链中也有四分之三是单键。

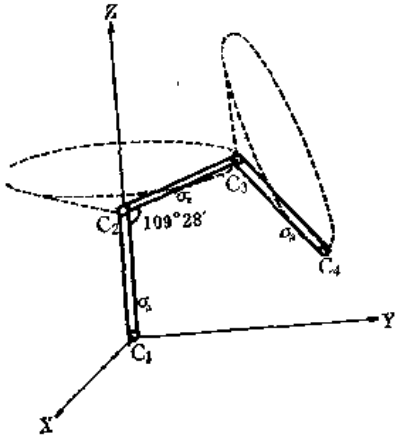


图 1-6 高分子链的内旋转构象

单键是由 $\sigma$ 电子组成，电子云分布是轴性对称的，因此高分子在运动时 C—C 单键可以绕轴旋转，称为内旋转。当碳链上不带有任何其它原子或基团的时候，C—C 键的内旋转应该是完全自由的，就是说在旋转过程中没有位阻效应。当然各个键之间的键角将保持不变。C—C 键的键角为 109°28′，如图 1-6 所示。如果将高分子链中第一个碳-碳键($\sigma_1$)固定在 Z 轴上，则第二个碳-碳键($\sigma_2$)只要保持键角不变，可以有很多位置。即由于 $\sigma_1$ 的内旋转（自转），带动 $\sigma_2$ 跟着旋转（公转），$\sigma_2$ 的轨迹将形成一个圆锥面，以致 $C_3$ 可以出现在圆锥体底面圆周的任何位置上。

当 $\sigma_1$ 键和 $\sigma_2$ 键的位置固定以后，由于 $\sigma_2$ 的自转又会带动 $\sigma_3$ 绕 $\sigma_2$ 公转，形成另一个圆锥，使 $C_4$ 出现在另一个圆周的任何一个位置上。当 $\sigma_2$ 键和 $\sigma_3$ 键同时内旋转时，$C_4$ 活动的余地就更大了。一个高分子链中有许多单键，每个单键都能内旋转，因此很容易想象，高分子在空间的形态可以有无穷多个。

由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称为构象。由于热运动，分子的构象在时刻改变着，因此高分子链的构象是统计性的。由统计规律可知，分子链呈伸直构象的几率是极小的，而呈蜷曲构象的几率较大。

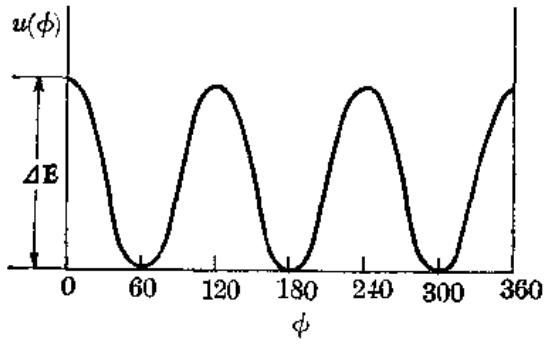


图 1-7 乙烷分子的内旋转位能图

如此看来，单键的内旋转是导致高分子链呈蜷曲构象的原因，内旋转愈是自由，蜷曲的趋势就愈大。我们称这种不规则地蜷曲的高分子链的构象为无规线团。

实际上，内旋转完全自由的碳－碳单键是不存在的，因为碳键总要带有其它的原子或基团，当这些原子或基团充分接近时，原子的外层电子云之间将产生排斥力，使之不能接近。这样，单键的内旋转受到阻碍，旋转时需要消耗一定的能量，以克服内旋转所受到的阻力，因此内旋转总是不完全自由的。

以最简单的乙烷分子为例。图 1-7 是乙烷分子的位能函数图，横坐标为内旋转角 $\phi$，纵坐标为内旋转位能函数 $u(\phi)$，$\Delta E$ 是顺式构象与反式构象间的位能差，称为位垒，对于乙烷分子，$\Delta E = 11.5$ 千焦/摩尔。假若我们的视线在碳-碳键的方向，两个碳原子上的碳氢键

重合时叫做顺式，相差 60° 角时叫做反式。由图可见，顺式构象位能最高，反式构象位能最低，因之最稳定，从反式构象转动到顺式构象需要克服位垒。这种由单键的内旋转所导致的不同构象的分子称为内旋转异构体。

反式构象之所以稳定，是因为分属于两个甲基的氢原子之间有相互排斥作用。氢原子间的距离愈大，则排斥作用愈小，所以反式最稳定，而顺式最不稳定。

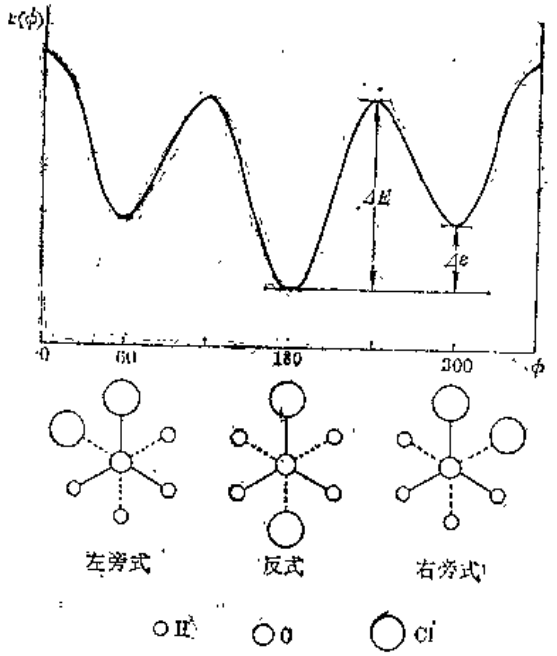



图 1-8　二氯乙烷的内旋转位能曲线

又如 1,2- 二氯乙烷在晶体中绝大部分是反式构象，因为反式能量最低，两个氯原子之间的排斥作用也最小。在液态和气态中，二氯乙烷分子的热运动足够使内旋转越过位垒，因此是反式和旁式的混合物。在混合物中的两种构象互相转化的速率很快，达 $10^{11}$ 次/秒以上，使得两种异构体无法分离。当然，位能高的构象，数目要小些，但它的数量随温度的升高而增加。图 1-8 是二氯乙烷的内旋转位能曲线。

由上述原理可见，在二甲基乙炔 $H_3C—C\equiv C—CH_3$ 中，甲基的内旋转比较自由，因为两个甲基的氢原子之间的距离增加到 0.348 至 0.359 纳米（在乙烷中为0.226（顺）至 0.247 纳米（反））。相反，在四甲基甲烷 $CH_3—C(CH_3)_3$ 中，甲基的内旋转比在乙烷中更受阻碍，事实也正是如此。表 1-4 列出了各种分子中指定单键转动 360° 的位垒。

表 1-4　各种分子中指定键转动360°的位垒

| 化合物 | 位垒 | | 化合物 | 位垒 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 千焦/摩尔键 | 千卡/摩尔键 | | 千焦/摩尔键 | 千卡/摩尔键 |
| $SiH_3—SiH_3$ | 4.2 | 1.0 | $CH_3—C(CH_3)=CH_2$ | 10.0 | 2.4 |
| $CH_3—SiH_3$ | 7.1 | 1.7 | $CH_3—C\equiv C—CH_3$ | <8.2 | <1.95 |
| $CH_3—CH_3$ | 11.7 | 2.8 | $—CH_2—CO—CH_2—CH_2—$ | 9.6 | 2.3 |
| $CH_3—CH_2—CH_3$ | 13.8 | 3.3 | $—CH_2—CC—CH_2—CH_2—$ | 3.35 | 0.8 |
| $CH_3—CH(CH_3)_2$ | 16.3 | 3.9 | $—CH_2—CO—O—CH_2—$ | 2.1 | 0.5 |
| $CH_3—C(CH_3)_3$ | 20.1 | 4.8 | $—CH_2—CO—O—CH_2—$ | 5.0 | 1.2 |
| $CCl_3—CCl_3$ | 42 | 10 | $—CH_2—NH—CH_2—CH_2—$ | 13.8 | 3.3 |
| $CH_3—OH$ | 4.2 | 1.0 | $—CH_2—S—CH_2—CH_2—$ | 8.8 | 2.1 |
| $CH_3—O—CH_3$ | 11.3 | 2.7 | $CH_3—NH_2$ | 7.95 | 1.9 |
| $CH_3—CHO$ | 4.2 | 1.0 | $CH_3—SH$ | 5.4 | 1.3 |
| $CH_3—CH=CH_2$ | 8.4 | 2.0 | | | |

从表中可看出二甲基乙炔 $H_3C-C\equiv C-CH_3$ 中甲基的内旋转位垒很小，而四甲基甲烷 $CH_3-C(CH_3)_3$ 中甲基的内旋转位垒则比较大。

高分子链的内旋转，也像低分子一样，不是完全自由的，这也是由于分子中原子之间存在着相互作用的缘故。以聚乙烯为例，主链上两个相邻的碳原子上连结的氢原子之间有相互作用。当它们充分接近时，氢原子的电子云相互推斥，使它们之间保持尽可能远的距离。聚合度为 2 的聚乙烯就是丁烷，其第二与第三碳原子间的内旋转位能曲线与图 1-8 相似。丁烷分子两端的甲基相当于二氯乙烷中的两个氯原子，当两个甲基处于反式构象时，氢原子的距离最远，斥力也最小，位能最低，结构也最稳定。反之，顺式结构位能最高，最不稳定。所以聚乙烯在晶相中的分子链呈平面锯齿形排列，见第二章图 2-32。

若结构单元中含有不对称碳原子，全同立构高分子的结构单元是相同的旋光异构体，如果每个结构单元都取反式构象，则其相邻的取代基之间距离太近，只有 0.25 至 0.26 纳米，这样势必互相排斥，转为旁式。因此随着单体结构的差异将采取反式、旁式不同交替方式的构象，排列成为螺旋形态。旁式有左、右两种可能，所以有左螺旋和右螺旋两种构象。每一螺旋周期中所包含的单体数目随取代基的大小及相互作用的情况而异。全同立构聚丙烯在晶相中的排列是反式、左式和右式交替的，每一螺旋周期中包含三个结构单元，见图 2-35(a)。

高分子链的构象，受温度、高分子聚集态中的分子间相互作用、溶液中高分子-溶剂间相互作用以及外加力场的影响而改变。由于热运动，反式和旁式构象在一定条件下可以互相转换。例如用红外光谱研究涤纶分子链上的乙二醇单元，在晶相中为反式构象，在非晶相中反式和左右式构象同时存在。涤纶薄膜拉伸时，随拉伸比的增加，旁式转变为反式。拉伸后的薄膜经热处理后反式减少，旁式增加，聚偏氟乙烯在室温为螺旋构象，50℃拉伸后分子排列为平面锯齿形构象。

### 1.3.3 高分子链的柔顺性

高分子链能够改变其构象的性质称为柔顺性，这是高聚物许多性能不同于低分子物质的主要原因。链的柔顺性可从静态和动态两个方面来理解：

静态柔顺性　由图 1-8 可见，单键内旋转时由于非近邻原子之间的相互作用使反式和旁式之间相互跃迁的位垒 $\Delta E$ 不等，两者之差为 $\Delta\varepsilon$。如果 $\Delta\varepsilon$ 很小，小于热能 $kT$，即 $\frac{\Delta\varepsilon}{kT}<1$ 时，相间的单键处于反式构象的机会与旁式的差不多，即在一条高分子链中单键的反式构象和旁式构象无规排列，使链呈无规线团，这里每个单键作为一个联结的单元，是较柔顺的情况。如果 $\frac{\Delta\varepsilon}{kT}$ 值稍为增大，则单键的反式构象占优势，使链的局部变刚性，而从链的整体来说还是柔顺的。我们可以把这条链看作由许多刚性的"链段"组成的柔性链，只是把每个链段看作一个联结的单元，当然链段长度 $l_p$ 比单键长度 $l$ 要长，取决于 $\frac{\Delta\varepsilon}{kT}$ 的值，

$$l_p=l\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)$$

$l_p$ 又称为持续长度(Persistence Length)。当 $\Delta\varepsilon\to 0$ 时，$l_p\to l$ 是最柔顺的链，当 $\Delta\varepsilon$ 增大，$\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\gg 1$ 时　$l_p$ 随之增大，如果 $l_p$ 大到与整个链的长度 $L=nl$ 一样时，高分子链相当于由一

个刚性的链段组成，这就是最刚性的棒状分子，没有什么柔性可言了。由此可见，链的静态柔顺性可用链段长度与整个分子的长度之比 $x$ 来表示。

$$x=\frac{l_p}{L}=\frac{l\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)}{nl}=\frac{1}{n}\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)$$

只有当 $x$ 很小的时候链才能具有柔性行为。式中 $n$ 是高分子主链中键的数目。

*动态柔顺性* 相间两个单键可以处于反式构象或旁式构象，这两种构象之间的转变需要时间 $\tau_p$，时间 $\tau_p$ 取决于位垒 $\Delta E$。假定 $\Delta E\ll kT$，则反式与旁式之间的转变可以在大约 $10^{-11}$ 秒的时间内完成，我们说这个链的动态柔顺性很好。如果 $\Delta E$ 很大，则

$$\tau_p=\tau_0\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

$\tau_p$ 称为持续时间(Persistence time)。如果外力作用要求高分子链中链段运动的频率 $\omega<\frac{1}{\tau_p}$ 我们可以说这个链是动态柔性的。

静态柔性和动态柔性是两种概念，有时一致，有时并不一致，例如带有庞大侧基的具有一定程度静态柔性的链，它的位垒 $\Delta E$ 很高，相当于被冻结成某种构象的无规线团，像一根弯曲着的金属丝，按理无规线团在稀溶液中应该有无数个构象，可是这种高分子链因为动态柔性差，在稀溶液中可以称它为“单链玻璃”。应该具有某些特殊的力学性质。

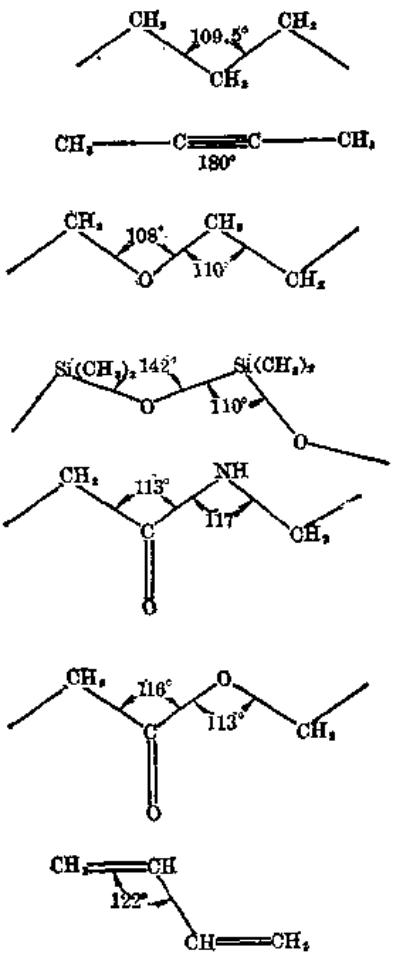
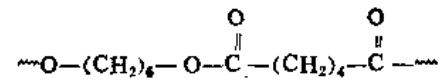



图 1-9 共价键的键角

下面我们定性地讨论一下分子结构对链的柔顺性的影响。

(1) *主链结构* 主链结构对高分子链柔顺性的影响很显著。例如主链除了由 C—C 键组成外，还可能有—Si—O—，—C—O— 等。Si—O 键的内旋转比C—O 键容易，C—O 键的内旋转又比 C—C 键容易，这是因为氧原子周围没有其它的原子和基团，C—O 键的存在使非近邻原子之间的距离比 C—C键上非近邻原子间的距离大，内旋转容易。例如结构式为




的聚己二酸己二酯柔性比聚乙烯好，是一种涂料。

Si—O 键除了具有 C—O 键的特点外，其键长比C—O 键要大，而且 Si—O—Si 键角比 C—O—C 键角也要大，（见表 1-5 与图 1-9），内旋转更为容易。所以当侧基的极性相同时，含 Si—O 键的高分子链比含同样比例的 C—O 键的高分子链来得柔顺。例如聚二甲基硅氧烷的柔性非常好，是一种很好的合成橡胶，其结构式为

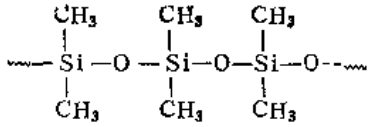
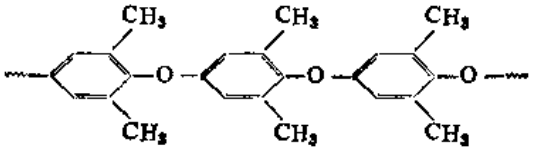


表 1-5 共价键的键长与键能

| 键 | 键长（纳米） | 键能 千焦/摩尔 | 键能 千卡/摩尔 | 键 | 键长（纳米） | 键能 千焦/摩尔 | 键能 千卡/摩尔 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C—C | 0.154 | 347 | 83 | C≡N | 0.116 | 891 | 213 |
| C=C | 0.134 | 615 | 147 | C—Si | 0.187 | 289 | 69 |
| C≡C | 0.120 | 812 | 194 | Si—O | 0.164 | 368 | 88 |
| C—H | 0.109 | 414 | 99 | C—S | 0.181 | 259 | 62 |
| C—O | 0.143 | 351 | 84 | C=S | 0.171 | 477 | 114 |
| C=O | 0.123 | 715 | 171 | C—Cl | 0.177 | 331 | 79 |
| C—N | 0.147 | 293 | 70 | S—S | 0.204 | 213 | 51 |
| C=N | 0.127 | 615 | 147 | N—H | 0.101 | 389 | 93 |

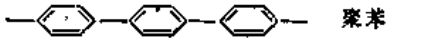
由于芳杂环不能内旋转，所以主链中含有芳杂环结构的高分子链的柔顺性较差，在温度较高的情况下链段也不能运动，如果作为塑料使用，这种材料具有耐高温的特点。因此做耐高温的工程塑料，总希望在高分子链中多引进芳杂环结构。但是芳杂环太多了，使高分子链刚性太大，失去了高分子材料的塑性，甚至不能加工成型，因此要注意使高分子链刚柔适中。例如聚苯醚(PPO)，其结构式为



在主链结构中有芳环，具有刚性，能使材料耐高温，又含有C—O键，具有柔性，产品可注塑成型。但是总的来说，PPO的链还是偏于刚性的，因此在注塑成型时，分子受力变形后得不到充分回缩，使制件内部有残余应力，这是“应力开裂”的原因之一。

对于有内双键的高分子链，因双键不能旋转，且连在双键上的原子或基团数目较单键为少，使那些原子或基团间的排斥力减弱，以致双键邻近的单键的内旋转位垒减少。所以结构单元中含有内双键的聚合物如聚丁二烯，聚异戊二烯等分子链，都具有较好的柔顺性，可作为橡胶。

然而，共轭双键的$\pi$电子云没有轴对称性，因此带有共轭双键的高分子链不能内旋转，像聚苯，聚乙炔，以及某些杂环高分子都是刚性分子。


聚苯

—CH=CH—CH=CH—CH=CH— 聚乙炔

(2) 侧基 侧基极性的强弱对高分子链的柔顺性影响很大。侧基的极性愈强，其相互间的作用力愈大，单键的内旋转愈困难，因而链的柔顺性愈差，如聚氯乙烯分子比聚乙烯分子的柔顺性差。对于非极性的侧基，主要考虑其体积的大小和对称性。侧基体积愈大，空间位阻愈大，对链的内旋转愈不利，使链的刚性增加，如聚丙烯比聚乙烯的柔顺性差。然而聚异丁烯的每个链节上，有两个对称的侧甲基，这使主链间的距离增大，链间作用力

减弱，内旋转位垒降低，因而柔性增加，所以聚异丁烯的柔顺性比聚乙烯还要好，可以做橡胶。

(3) 链的长短　假若分子的链很短，可以内旋转的单键数目很少，分子的构象数也很少，必然呈现出刚性。小分子物质都没有柔性，就是这个缘故。如果链比较长，单键数目多，内旋转即使受到某种程度的限制，整个分子仍旧可以出现很多种构象，因此分子还会具有柔性。不过，当分子量增大到一定数值（例如 $10^4$），也就是说，当分子的构象数服从统计规律时，分子量对柔顺性的影响就不存在了。

以上粗略地分析了高分子的链结构对链的柔顺性的影响，这只是几个主要的方面。当不同的因素对其产生相反的影响时，要看那一种是决定性的因素。至于材料所表现出来的柔顺性是各种因素综合的结果。

## 第四节　高分子链的构象统计[12-17]

如上节所述，高分子是由很大数目的结构单元联结而成的长链分子，分子中的单键能够内旋转，以致分子具有许多不同的构象。由于热运动，高分子以及它的链段在不停地运动着，即所谓微布朗运动，它的构象千姿百态，瞬息万变。

当分子量确定以后，由于分子构象的改变，分子尺寸也将跟着改变。因而，我们要寻找一个表征分子尺寸的参数，藉以描述分子的构象。如果分子形状是一根细杆，则杆的长度和截面半径可以表征其尺寸；如果分子形状是实心球，则只需要球的半径即可表征其尺寸了；而对于瞬息万变的无规线团状的高分子，我们用根均方末端距来表征其尺寸。所谓末端距是指线型高分子链的一端至另一端的直线距离，用 $h$ 表示（有些书中用 $r$ 表示），见图 1-10。因末端距随不同的分子和不同的时间在改变，没有确定的数值，必须求其平均值。在数学处理中，常采用向量运算，求平均末端距或末端距的平方的平均值，称为“均方末端距”，以及均方末端距的平方根，称为“根均方末端距”。这些量都是常用的表征高分子尺寸的参数。下面介绍两种数学处理方法。

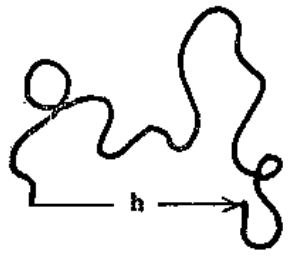


图 1-10　高分子的末端距

### 1.4.1　均方末端距的几何计算法

一个孤立的高分子链，在内旋转时有键角限制和位垒障碍，情况比较复杂。现在我们先从最简单的情况考虑起，利用一个理想化的模型：假定分子是由足够多的不占有体积的化学键自由结合而成，内旋转时没有键角限制和位垒障碍，其中每个键在任何方向取向的几率都相等，我们称这种链为自由结合链(freely jointed chain)。待我们把这种链的均方末端距计算出来后，再考虑键角的影响。然后考虑实际高分子链的行为。

假设自由结合链由 $n$ 个键组成，$n$ 是一个很大的数目，每个键的长度都是 $l$，若 $n$ 个键的方向全都一致，则整个链是一条直线，其长度为 $nl$，其末端距的平方为

$$h^2=n^2l^2$$

可是柔性高分子长链采取这种完全伸直的构象的几率非常小，讨论这种构象的尺寸没有多大意义，我们感兴趣的是无规线团状柔性链的均方末端距，以及它的最可几末端距。

从几何学考虑高分子链的末端距 $h$ 应为各个键的向量之和

$$h=\boldsymbol{l}_1+\boldsymbol{l}_2+\boldsymbol{l}_3+\cdots+\boldsymbol{l}_{n-1}+\boldsymbol{l}_n=\sum_{i=1}^{n}\boldsymbol{l}_i$$

那么

$$h^2=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{l}_j \tag{1-1}$$

令 $\boldsymbol{e}$ 为单位向量，其模为1，其方向与 $\boldsymbol{l}$ 方向一致，则 $\boldsymbol{l}_i=l\cdot\boldsymbol{e}_i$，根据向量运算规则

$$\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{e}_1=\boldsymbol{e}_2\cdot\boldsymbol{e}_2=\cdots=\boldsymbol{e}_{n-1}\cdot\boldsymbol{e}_{n-1}=\boldsymbol{e}_n\cdot\boldsymbol{e}_n=1 \tag{1-2}$$

式（1-1）可写成

$$h^2=l^2\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_j \tag{1-3}$$

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_j=n+2\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_j \tag{1-4}$$

以式（1-4）代入（1-3），求平均值，可得均方末端距

$$\overline{h^2}=l^2\left(n+2\overline{\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_j}\right) \tag{1-5}$$

因为键在各方向取向的几率相等，故上式右面第二项的平均值为零。那么

$$\overline{h^2}=nl^2 \quad 或写成 \quad \overline{h_{f,j}^2}=nl^2 \tag{1-6}$$

由如上结果可知，自由结合链的尺寸比完全伸直链的尺寸 $nl$ 要小得多。

自由结合链是极端理想化的模型，实际上共价键是有方向性的，例如饱和直链烃中的C—C键，相互之间有严格的键角，为 109°28′。因之，键在空间的取向不可能是任意的，而只能在一定的范围内取向。假定分子链中每一个键都可以在键角所允许的方向自由转动，不考虑空间位阻对转动的影响，我们称这种链为自由旋转链(freely rotating chain)。那么，自由旋转链的均方末端距又是如何计算呢？

我们仍旧用几何法处理，和自由结合链类似，也可以得到式（1-5），所不同的是，对于自由旋转链来说，式子右边第二项所代表的各个向量积的和的平均值不为零。上述各向量积的和可展开如下

$$\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_j=\left|\begin{array}{l}\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{e}_2+\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{e}_3+\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{e}_4+\cdots+\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{e}_n\\ \quad+\boldsymbol{e}_2\boldsymbol{e}_3+\boldsymbol{e}_2\boldsymbol{e}_4+\cdots+\boldsymbol{e}_2\boldsymbol{e}_n\\ \quad\quad+\boldsymbol{e}_3\boldsymbol{e}_4+\cdots+\boldsymbol{e}_3\boldsymbol{e}_n\\ \quad\quad\quad+\cdots\\ \quad\quad\quad+\boldsymbol{e}_{n-1}\boldsymbol{e}_n\end{array}\right| \tag{1-7}$$

假定键角的补角为 $\theta$，第 $i$ 个键旋转时，第 $i+1$ 和第 $i-1$ 个键只能在与第 $i$ 个键成 $\theta$ 角的圆锥面上转动，见图 1-11。图中 $\phi$ 为内旋转角。现以第 $i$ 个键的方向为基准，求其它各个键在第 $i$ 个键方向上投影的平均长度，这些平均长度之和就是式（1-7）所包括的各项之和的平均值。我们知道，

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_{i\pm1}=\cos\theta\\ &\overline{\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_{i\pm2}}=\cos^2\theta\\ &\overline{\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_{i\pm m}}=\cos^m\theta\\ &\overline{\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_j}=\cos^{|i-j|}\theta\end{aligned}$$

那么，式（1-7）两边分别求平均值，可得

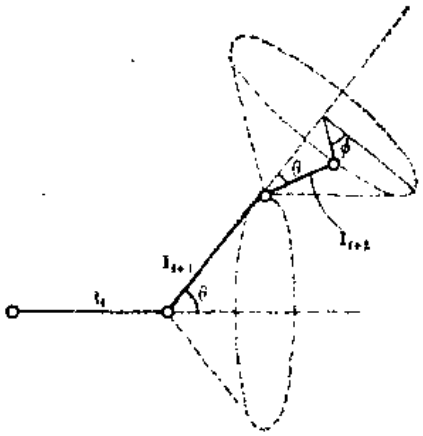


图 1-11

$$\overline{\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n} \boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{e}_j} = \begin{vmatrix} \cos\theta+\cos^2\theta+\cos^3\theta+\cdots+\cos^{n-1}\theta \\ +\cos\theta+\cos^2\theta+\cdots+\cos^{n-2}\theta \\ +\cos\theta+\cdots+\cos^{n-3}\theta \\ +\cdots \\ +\cos\theta \end{vmatrix} \tag{1-8}$$

利用无穷级数，

$$1+x+x^2+\cdots+x^{\infty}=\frac{1}{(1-x)} \quad (1>|x|>0)$$

和

$$1+x+x^2+\cdots+x^k=\frac{(1-x^{k+1})}{(1-x)} \quad (1>|x|>0)$$

得

$$\overline{\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n} \boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{e}_j}=\frac{(n-1)\cos\theta}{1-\cos\theta}-\frac{\cos^2\theta}{(1-\cos\theta)^2} \quad (1-\cos^{n-1}\theta) \tag{1-9}$$

以式 (1-9) 代入式 (1-5)，整理，得

$$\overline{h^2}=l^2\left[n\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}-\frac{2\cos\theta\,(1-\cos^n\theta)}{(1-\cos\theta)^2}\right] \tag{1-10}$$

因为 $n$ 是一个很大的数值，右边第二项比第一项小得多，可忽略，那么

$$\overline{h_{f,r}^2}=nl^2\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \tag{1-11}$$

上式即是自由旋转链的均方末端距的表达式。由此式可见，其均方末端距不仅与 $n$ 和 $l$ 有关，而且对键角也有很大的依赖性。对聚乙烯来说（假定不考虑其位阻效应），$\theta=180^\circ-109^\circ28'$，$\cos\theta\approx\frac{1}{3}$，代入式 (1-11)，得$\overline{h_{f,r}^2}=2nl^2$。这意味着，假若聚乙烯的链可以自由旋转，其均方末端距比自由结合链的要大一倍。

实际上，聚乙烯的单键的旋转不是完全自由的，它与乙烷分子类似，内旋转的位能函数 $u(\phi)$ 不等于常数，其值与内旋转的角度 $\phi$ 有关，见图 1-7。理论证明，对于这种内旋转有空间位阻的链来说，其均方末端距为

$$\overline{h^2}=nl^2\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\cdot\frac{1+\overline{\cos\phi}}{1-\overline{\cos\phi}} \tag{1-12}$$

$$\overline{\cos\phi}=\frac{\int_0^{2\pi}e^{-u(\phi)/kT}\cos\phi\,d\phi}{\int_0^{2\pi}e^{-u(\phi)/kT}d\phi} \tag{1-13}$$

前面所讨论的 $\theta$ 和 $\phi$ 对分子的均方末端距的影响，都属于分子的近程相互作用，对于实际的高分子链，结构单元间的远程相互作用对内旋转也有很大影响，$u(\phi)$ 是一个很复杂的函数，很难知道。因此，式（1-13）的应用受到了限制。

### 1.4.2 均方末端距的统计计算法

这里仍旧讨论自由结合链。我们知道，末端距 $h$ 是三维空间的向量，处理这种向量属于统计数学中的“无规飞行”问题。为方便起见，我们把它化为一维空间的“无规行走”问题，然后再推广到三维空间去。为此，先要求出 $h$ 在 $x$ 轴上的投影 $h_x$ 及其平方的平均值 $\overline{h_x^2}$，导出 $\overline{h_x^2}$ 与 $h$ 的关系。

如果知道 $h_x$ 的几率分布密度 $P(h_x)$，则可根据下式求 $\overline{h_x^2}$，

$$\overline{h_x^2}=\int_0^h h_x^2\,P(h_x)\,dh_x \tag{1-14}$$

$P(h_x)\,dh_x$ 是 $h_x$ 在 $h_x$ 到 $h_x+dh_x$ 之间的几率，要计算 $\overline{h_x^2}$，首先须求出 $h_x$ 和 $P(h_x)$。

设 $h$ 为向量 $h$ 的模，$h$ 与 $x$ 轴的夹角为 $\Psi$，则

$$h_x=h\cos\Psi \tag{1-15}$$

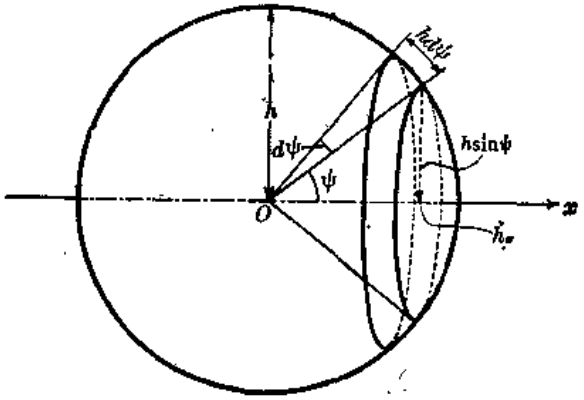


图 1-12

因为链是自由取向的，所以 $h$ 在各个方向的分布都相等，也就是说 $h$ 的一端固定在原点，另一端出现在以 $h$ 为半径的球面上的任何一点的几率都相等（见图 1-12 所示），而其中只有出现在 $h$ 以夹角 $\Psi$ 和 $\Psi+d\Psi$ 绕 $x$ 轴旋转所切割的球带上时，它们在 $x$ 轴上的投影 $h_x$ 才落在 $h_x$ 到 $h_x+dh_x$ 之间。因此，其几率应该是球带面积与整个球面积之比。

$$P(h_x)dh_x=\frac{2\pi h\sin\Psi\cdot h\,d\Psi}{4\pi h^2}=\frac{1}{2}\sin\Psi\,d\Psi \tag{1-16}$$

以式（1-15）和（1-16）代入式（1-14）

$$\overline{h_x^2}=\int_0^{\pi}\frac{1}{2}h^2\cos^2\Psi\sin\Psi\,d\Psi=\frac{1}{3}h^2 \tag{1-17}$$

上式用文字叙述如下：在三维空间作自由取向的向量在某一特定方向的投影的平方的平均值等于该向量模的平方的三分之一。由此可得推论：假若在三维空间作自由取向的长度为 $l$ 的化学键在 $x$ 轴上的投影为 $l_x$，则

$$\overline{l_x^2}=\frac{l^2}{3} \tag{1-18}$$

我们把 $l_x$ 的根均方值作为其平均值，用 $\overline{l_x}$ 表示，即

$$\overline{l_x}=(\overline{l_x^2})^{1/2}=\frac{1}{\sqrt{3}}\,l \tag{1-19}$$

下面，我们来求自由结合链的均方末端距。

先求末端距在一维空间的几率分布函数，假定把链的首端固定在直角坐标的原点，设它的尾端在 $x$ 轴上的投影为 $x$（即是 $h_x$），求 $x$ 落在 $x$ 到 $x+dx$ 之间的几率分布密度 $W(x)$。这成了 $n$ 个键在 $x$ 轴上无规徘徊的问题，每个键走一步，其中 $A$ 步向前（键在 $x$ 轴上的投影是正值），$B$ 步向后（键在 $x$ 轴上的投影是负值），最后，尾端停在第 $m$ 步，那么，

$$\begin{cases} m=A-B \\ n=A+B \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} A=\frac{1}{2}(n+m) \\ B=\frac{1}{2}(n-m) \end{cases} \tag{1-20}$$

因为向前走和向后走的几率都是 $\frac{1}{2}$，所以几率分布密度为

$$W(A,B)=\frac{n!}{A!B!}\left(\frac{1}{2}\right)^A\left(\frac{1}{2}\right)^B \tag{1-21}$$

也可写成

$$W(m,n)=\left(\frac{1}{2}\right)^n\frac{n!}{\left(\frac{n+m}{2}\right)!\left(\frac{n-m}{2}\right)!} \tag{1-22}$$

因 $n$，$n+m$ 与 $n-m$ 都是很大的数，可利用 Stirling 公式

$$\ln n!=n\ln n-n+\ln(2\pi n)^{1/2}$$

把式（1-22）展开成

$$\ln[W(m,n)]=-\frac{n+m}{2}\ln\left(1+\frac{m}{n}\right)-\frac{n-m}{2}\ln\left(1-\frac{m}{n}\right)+\ln\left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2}-\ln\left[1-\left(\frac{m}{n}\right)^2\right]^{1/2} \tag{1-23}$$

因 $n\gg m$，可用 Taylor 级数展开式

$$\ln\left(1\pm\frac{m}{n}\right)=\pm\frac{m}{n}-\frac{m^2}{2n^2}\pm\cdots$$

代入式（1-23），整理得

$$\ln[W(m,n)]=-\frac{1}{2}\frac{m^2}{n}+\frac{1}{2}\left(\frac{m}{n}\right)^2+\ln\left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2}$$

因 $\left(\frac{m}{n}\right)^2\ll\frac{m^2}{n}$，上式右边第二项可忽略，

$$\ln[W(m,n)]=-\frac{m^2}{2n}+\ln\left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2}$$

取反对数，

$$W(m,n)=\left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2}e^{-m^2/2n} \tag{1-24}$$

上面分布密度的变量是 $m$ 和 $n$，现在要把步数 $m$ 变成距离 $x$，由式（1-19）可知，每走一步的平均距离为 $\frac{l}{\sqrt{3}}$，因此

$$x=\frac{ml}{\sqrt{3}} \quad \text{或} \quad m=\frac{\sqrt{3}x}{l} \tag{1-25}$$

因为共走 $n$ 步，如果向前多走一步，向后就要少走一步，所以 $m$ 的最小改变量是 2，$\Delta x=\frac{2\Delta ml}{\sqrt{3}}$，那么

$$dx=2\left(\frac{l}{\sqrt{3}}\right)dm \quad 或 \quad dm=\left(\frac{\sqrt{3}}{2l}\right)dx \tag{1-26}$$

以 $dm$ 乘式（1-24）的两边，化成几率。

$$W(m,n)\,dm=\left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2}e^{-m^2/2n}\,dm \tag{1-27}$$

以式（1-25）和(1-26）代入（1-27），把变量 $m$ 换成 $x$

$$W(x)dx=\left(\frac{3}{2\pi nl^2}\right)^{1/2}e^{-3x^2/2nl^2}\,dx$$

令 $\beta^2=\frac{3}{2nl^2}$，则上式变成

$$W(x)dx=\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}e^{-\beta^2x^2}\,dx \tag{1-28}$$

$$W(x)=\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}e^{-\beta^2x^2} \tag{1-29}$$

上式表明把自由结合链的首端固定在原点，尾端在 $x$ 轴上的投影为 $x$ 的几率密度。它是一种高斯型的分布函数，这个函数是对称的，当 $x=0$ 时，函数有极大值。

同样，可求得长链尾端在 $y$ 轴和 $z$ 轴上的投影的分布密度（或分布几率）分别为如下二式，

$$W(y)\,dy=\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}e^{-\beta^2y^2}\,dy \tag{1-30}$$

$$W(z)dz=\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}e^{-\beta^2z^2}\,dz \tag{1-31}$$

有了式(1-28)，(1-30) 和 (1-31)，我们可以把一维空间的无规行走问题推广到三 维空间，处理无规飞行问题。很显然，若把自由结合链的首端固定在直角坐标系的原点（见图 1-13），尾端落在离原点的距离为 $h$ 处的小体积元 $dx\,dy\,dz$ 内的几率为

$$W(x,y,z)dx\,dy\,dz=W(x)dx\cdot W(y)dy\cdot W(z)dz$$

$$=\left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3e^{-\beta^2(x^2+y^2+z^2)}\,dx\,dy\,dz \tag{1-32}$$

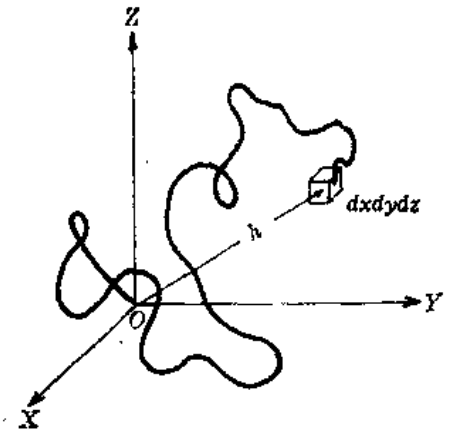



图 1-13　三维空间的无规链

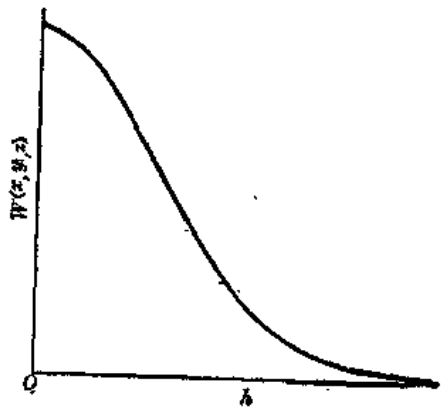



图 1-14　高斯分布函数

对于无规分布的链，$h$ 在三个坐标轴上的投影的平均值 $x$，$y$，$z$ 应该相等，且符合式（1-18）所表达的关系，即

$$x^2=y^2=z^2=\frac{h^2}{3}$$

这样，式（1-32）可改写成

$$W(x,y,z)dx\,dy\,dz=\left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2h^2}\,dx\,dy\,dz \tag{1-33}$$

上式中 $W(x,y,z)=\left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2h^2}$ 仍旧是高斯型分布函数，它与 $h$ 的关系如图 1-14 所示。

假若我们只考虑末端距的长度，不考虑末端距的方向，则可采用球面坐标。假定高分子链的首端固定在原点，尾端落在半径为 $h$ 到 $h+dh$ 之间的球壳内的几率为 $W(h)dh$（见图 1-15）。为求 $W(h)dh$，只需将 $W(x,y,z)$ 乘以球壳的体积 $4\pi h^2\,dh$ 即可

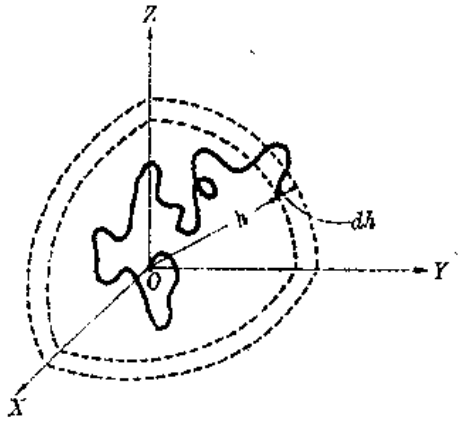


图 1-15

$$W(h)dh=\left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2h^2}\cdot 4\pi h^2\,dh \tag{1-34}$$

末端距的几率密度函数（又称径向分布函数）为

$$W(h)=\left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2h^2}\,4\pi h^2 \tag{1-35}$$

它不是对称函数，与 $h$ 的关系见图 1-16。这个函数在 $h=0$ 和 $h=\infty$ 处有极小值，而在 $h=h^*$ 处有极大值，只要将式（1-35）对 $h$ 求导，令此导数等于零，便可求得极值点的 $h^*$ 之值，称为最可几末端距，结果如下：

$$h^*=\frac{1}{\beta}\quad 或\quad h^{*2}=\frac{2}{3}nl^2 \tag{1-36}$$

$h^*=\left(\frac{2n}{3}\right)^{1/2}l$，此值比高分子链的伸直长度 $nl$ 小得多。

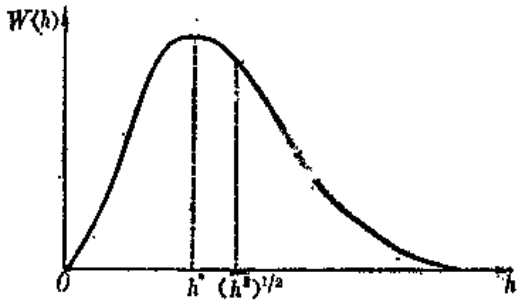


图 1-16　自由结合链的径向分布

末端距平方的平均值就是均方末端距，即

$$\overline{h^2}=\int_0^\infty h^2\,W(h)dh \tag{1-37}$$

将式（1-35）代入上式

$$\overline{h^2}=\int_0^\infty h^2\left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2h^2}\cdot 4\pi h^2\,dh \tag{1-38}$$

利用 $\Gamma$ 函数积分法，得

$$\overline{h^2}=\frac{3}{2\beta^2}$$

因 $\beta^2=\frac{3}{2nl^2}$，故

$$\overline{h^2}=nl^2 \tag{1-39}$$

这一结果与式（1-6）完全一致。这说明，对于自由结合链，不论是几何法，还是统计法，所求得的均方末端距都相同。我们用 $\overline{h^2}_{fj}$ 表示自由结合链的均方末端距，即

$$\overline{h^2}_{f,j}=nl^2 \tag{1-40}$$

式（1-40）与式（1-36）相比，自由结合链的均方末端距比最可几末距端的平方来得大。

高分子链的平均末端距$\overline{h}$为

$$\overline{h}=\int_0^\infty hW(h)dh=\frac{2}{\sqrt{\pi}\sqrt{\beta}} \tag{1-41}$$

必须注意，上述结果是在一定的前提下得到的，即$n$是一个很大的数，每一个键都不占有体积，可任意取向等，假如这些条件缺少一个，这个结果就不能成立。

前面我们对高分子链所作的各种统计处理，都规定了一些特殊的条件，然而，没有任何真正的高分子链能够全部满足这些条件，只是随着分子结构的不同，它们偏离这些条件的程度不同罢了。因此，我们所得到的几种计算分子的均方末端距的公式，虽然在理论上具有重要的价值，但用以估计分子的尺寸，只能作定性地比较，远远不能做到定量计算。事实上，任何实际高分子的均方末端距都是通过实验测定出来的，而不是计算得到的。不过，我们只要稍微改变一下某些假设条件，实际高分子链仍旧可以用统计法进行处理。因为高分子链中的单键旋转时互相牵制，一个键转动，要带动附近一段链一起运动，这样，每个键不成为一个独立运动的单元。所以，我们就把由若干个键组成的一段链算作一个独立的单元，称它为“链段”，令链段与链段自由结合，并且无规取向，这种链称为“等效自由结合链”，每根链包含$n_e$个链段，每个链段的长度为$l_e$，用$L_{max}$表示链的伸直长度，则

$$L_{max}=n_e l_e \tag{1-42}$$

所谓“等效”，意思是说这种链的均方末端距仍旧可以借用式（1-40）的形式计算，即

$$\overline{h_0^2}=n_e l_e^2 \tag{1-43}$$

所不同的是，$l_e$要比$l$大若干倍，而$n_e$要比$n$小若干倍。很容易证明，若$L_{max}$相同，等效自由结合链的均方末端距要大于自由结合链的均方末端距。

$n_e$和$l_e$的求法是，通过实验测定出试样的$\overline{h_0^2}$和分子量，根据分子结构求出主链中的总键数$n$，以及链的伸直长度$L_{max}$（假定维持各个键的键长键角不变，把主链拉到最大限度，形成锯齿形长链，这种锯齿形长链在主链方向上的投影即是$L_{max}$值），然后把$\overline{h_0^2}$和$L_{max}$之值代入式(1-42)和(1-43)，解联立方程，即得

$$n_e=\frac{L_{max}^2}{\overline{h_0^2}} \tag{1-44}$$

$$l_e=\frac{\overline{h_0^2}}{L_{max}} \tag{1-45}$$

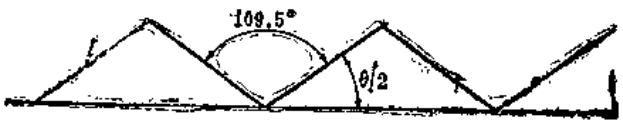



图 1-17　聚乙烯的锯齿形链

例如，图 1-17 表示锯齿形的聚乙烯链，每个键在主链方向的投影为$l\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$，所以

$L_{max}=nl\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$，由 $\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)=\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right)$ 和 $\cos\theta\approx\frac{1}{3}$ 得 $\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)=\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}$，

$$L_{max}=\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}nl$$

若假定聚乙烯是自由旋转链，则前已证明 $\overline{h^2}=2nl^2$，将这两个值代入式（1-44）与（1-45），即得

$$n_e=\frac{n}{3}\qquad l_e=2.45\,l$$

由此可见，由于键角的影响，使聚乙烯的均方末端距比自由结合链增加一倍，如果把自由旋转的聚乙烯当作等效自由结合链，其链段长度相当三个C—C键在主链方向上的投影之和。换句话说，自由旋转的聚乙烯与这样的等效自由结合链相当：这个链中独立运动的单元是由三个C—C键所组成的链段，这些链段在空间自由结合，无规取向。“相当”一词的意思是两者的伸直链长相等（即分子量相等），均方末端距也相等。

然而，我们知道，聚乙烯的链并不是自由旋转的，它旋转时还有空间位阻效应以及分子间的各种远程相互作用。在 $\theta$ 条件下的实验测定结果，聚乙烯的均方末端距约为 $6.76\,nl^2$，显然，它的链段不只包含三个C—C链。若根据均方末端距的测定值 $\overline{h_0^2}$ 进行计算，结果为：$n_e=\frac{n}{10}$，即每个链段包含10个键，$l_e=8.28l$，假定 $l=0.154$ 纳米，则 $l_e=1.28$ 纳米。这一事实证明，聚乙烯链的内旋转，的确不是完全自由的。

事情很明白，高分子世界不存在自由结合链，也不存在自由旋转链，而只有无规线团状的链。假如这种线团的长度足够长，而且具有一定的柔性，则仍旧可以把它当作自由结合链进行统计处理，称为等效自由结合链，这种链的统计单元——即主链中能够独立运动的最小单位称为链段。链段长度不能从计算得到，而是通过实验测定出来的。如果链段长度相当于一个键的长度，则说明这种链极端柔顺，是真正的自由结合链，如果链段的长度等于整个链的伸直长度，则说明这种链极端刚硬。通常，高分子的链段长度介于这两种极端情况之间。

因为等效自由结合链的链段分布符合高斯分布函数，故这种链又称为“高斯链”。虽然高斯链的链段分布函数与自由结合链的分布函数相同，但是二者之间却有很大的差别。自由结合链的统计单元是一个化学键，而高斯链的统计单元是一个链段；任何化学键都不可能自由旋转与任意取向，而分子中的链段却可以做到这一点。所以说，自由结合链是不存在的，而高斯链却体现了大量的柔性高分子的共性，它是确确实实存在的。另外，我们还可以看到，高斯链可以包括自由结合链，后者是前者的一个特例。因此，高斯链具有更普遍的代表性。下面，当我们讨论高分子的尺寸时，一般以高斯链为出发点。

从上述高分子链的构象统计处理过程中，我们可以学到一种科学工作的方法。即抓住事物的普遍规律，抽出它们的共性，提出一个简单的理想化的模型，进行严格的科学推理，得出初步的结论。然后，修正模型中不合理的因素，再次进行科学推理，得到较为合理的结论……这一过程反复进行下去，直至得到符合客观实际的正确的结论。

### 1.4.3 高分子链柔顺性的表征

在上一节，我们定性地讨论了高分子链的柔顺性与其分子结构之间的关系，现在我们

要寻找一些可以由实验测定的参数，来定量地描述分子的柔顺性。

由聚乙烯链可见，只要对它的柔顺性作不同的假定，就可以算得不同的均方末端距和链段长度，例如：

| | | |
|---|---|---|
| 假定自由结合 | $\overline{h^2}_{f,j}=nl^2$, | $l_e=l$ |
| 假定自由旋转 | $\overline{h^2}_{f,r}=2nl^2$, | $l_e=2.45\,l$ |
| 在 $\theta$ 条件下测定结果 | $\overline{h_0^2}=6.76nl^2$, | $l_e=8.28\,l$ |
| 伸直成锯齿形 | $\overline{L_{max}^2}=\left(\frac{2}{3}\right)n^2l^2$, | $l_e=\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}nl$ |

将上述结果略加比较，即可得如下几个可表征链的柔顺性的参数：

(1) 当 $n$ 和 $l$ 固定时，链愈柔顺，其均方末端距愈小，故可用实测的无扰均方末端距 $\overline{h_0^2}$ 与自由旋转链的均方末端距 $\overline{h_{f,r}^2}$ 之比作为分子柔顺性的量度，令

$$\sigma=[\overline{h_0^2}/\overline{h_{f,r}^2}]^{1/2} \tag{1-46}$$

$\sigma$ 是由于链的内旋转受阻而导致的分子尺寸增大程度的量度，称作空间位阻参数。$\sigma$ 值愈小，分子愈柔顺。

(2) 因为均方末端距与键数 $n$ 成正比，而 $n$ 又比例于分子量 $M$，所以，可用单位分子量的均方末端距作为衡量分子柔顺性的参数，令

$$A=[\overline{h_0^2}/M]^{1/2} \tag{1-47}$$

$A$ 称为分子的无扰尺寸。$A$ 值愈小，分子愈柔顺。由构象统计理论可知，若分子量不是太小，其链段分布符合高斯链的特征时，$A$ 值只取决于分子的近程结构，与试样的分子量无关。

(3) 若以等效自由结合链描述分子的尺寸，则链愈柔顺，链段愈短，因此链段长度 $l_e$ 也可表征分子的柔顺性。

(4) 极限特征比 $C_\infty$，令 $C$ 表示无扰链与自由结合链的均方末端距之比，即

$$C=\overline{h_0^2}/nl^2 \tag{1-48}$$

$C$ 也是衡量链的柔顺性的一个参数。当链较短时，其值随着键数的增加而增大，最后趋向一固定值，用 $C_\infty$ 表示，称为极限特征比。显然，$C_\infty$ 愈小，链愈柔顺。

至于 $\overline{h_0^2}$ 是在什么条件下测定的必须说明一下。因为分子的均方末端距是单个分子的尺寸，必须把高分子分散在溶液中才能进行测定。这又导致了问题的复杂化，因高分子与溶剂之间的相互作用等热力学因素对高分子链的构象产生影响，或者说是干扰，使所得结果不能真实反映高分子本身的性质。不过，这种干扰的程度随着溶剂和温度的不同而不同，因此，可以选择合适的溶剂和温度，创造一个特定的条件，使溶剂分子对高分子的构象所产生的干扰可忽略不计，这样的条件称为 $\theta$ 条件，在 $\theta$ 条件下测得的高分子的尺寸称为无扰尺寸，只有无扰尺寸才是高分子本身结构的反映。因此，上述分子柔顺性参数中的 $\overline{h_0^2}$ 一定要在 $\theta$ 条件下测定。这些参数可以通过实验测定，一般也可从手册中查到，表 1-6 是几种线型聚合物的无扰尺寸。

关于 $\theta$ 条件的定义等将在第三章详细讨论。

表1-6 几种线型聚合物的无扰尺寸

| 聚合物 | 溶剂 | 温度(℃) | $A\times10^4$(纳米) | $\sigma$ |
|---|---|---|---|---|
| 聚二甲基硅氧烷 | 丁酮，甲苯 | 25 | 670 | 1.39 |
| 顺式聚异戊二烯 | 苯 | 20 | 810 | 1.67 |
| 反式聚异戊二烯 | 二氧六环 | 47.7 | 910 | 1.30 |
| 顺式聚丁二烯 | 二氧六环 | 20.2 | 920 | 1.68 |
| 聚丙烯（无规） | 环己烷，甲苯 | 30 | 835 | 1.76 |
| 聚乙烯 | 十氢萘 | 140 | 1070 | 1.84 |
| 聚异丁烯 | 苯 | 24 | 740 | 1.80 |
| 聚乙烯醇 | 水 | 30 | 950 | 2.04 |
| 聚苯乙烯 | 环己烷 | 34.5 | 655 | 2.17 |
| 聚丙烯醇 | 二甲基甲酰胺 | 25 | 930 | 2.20 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 几种溶剂 | 25 | 640 | 2.08 |
| 聚甲基丙烯酸己酯 | 丁醇 | 30 | 530 | 2.25 |
| 聚甲基丙烯酸十二酯 | 戊醇 | 29.5 | 500 | 2.59 |
| 聚甲基丙烯酸十六酯 | 庚烷 | 21 | 620 | 3.54 |
| 三硝基纤维素 | 丙酮 | 25 | 2410 | 4.7 |

### 1.4.4 高分子链的均方旋转半径

前面所讨论的均方末端距，是表征线型聚合物分子尺寸的常用的参数。然而，对于支化聚合物来说，随着支化类型和支化度的不同，一个分子将有数目不等的端点，这样，均方末端距就没有什么物理意义了。并且，末端距不是可以直接测量的量。现在，引进另一个可以用实验测量的表征分子尺寸的参数，称为均方旋转半径，用$\overline{S^2}$表示。其定义是，假定高分子链中包含许多个链单元，每个链单元的质量都是$m_i$，设从高分子链的重心到第$i$个链单元的距离为$S_i$，它是一个向量，则全部链单元的$S_i^2$的重量均方根就是链的旋转半径$S$，其平方值为

$$S^2=\sum_i m_i S_i^2/\sum_i m_i$$

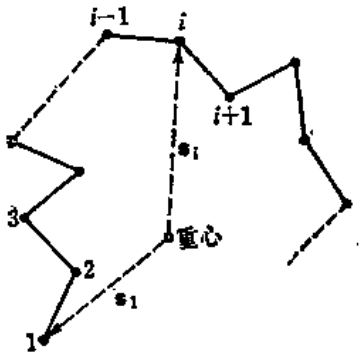


图 1-18 链的旋转半径

对于柔性分子，$S^2$值依赖于链的构象。将$S^2$对分子链所有可能的构象取平均，即得到均方旋转半径$\overline{S^2}$。在$\theta$条件下测得的无扰均方旋转半径用$\overline{S_0^2}$表示。

数学分析证明，对于自由结合链、自由旋转链和等效自由结合链，当分子量为无限大时，其均方末端距与均方旋转半径间存在着同样的关系：

$$\overline{h_0^2}=6\,\overline{S_0^2} \tag{1-49}$$

### 1.4.5 蠕虫状链

对于自由结合链，相邻键或相邻链段间的夹角是任意的。这种模型适合描述柔性链的构象。而实际高分子链，键角是一定的，一旦第一个键的方向确定，其后面的各个键在空间的取向就要受到约束，不再是任意的了。这导致了链的柔性降低，或者说使之具有一定的刚性。刚性与柔性是相对而言的，称柔性占主导地位的链为柔性链，称刚性占主导地位的链为刚性链，介于中间的则称为半柔性链。不过，在这几种链之间并没有截然的界限。

刚性链的无扰尺寸 $A$ 与特征比 $C$ 不再趋向于某极限值，而是随着分子量的增加而一直增加的量。已知的典型刚性链有纤维素衍生物，聚异氰酸酯，脱氧核糖核酸(DNA)等。可以想象，对于普通柔性高分子，当其分子量很低时（如齐聚物），由于链单元数量很少，以致其构象不符合统计规律，也就成为半柔性或刚性高分子了。

为了描述刚性高分子链，Porod 和 Kratky 提出了一种模型，称为蠕虫状链 (worm-like chain)。这是一种连续空间曲线模型，是自由旋转链的一种极限情况。现简单介绍如下：

假定高分子是自由旋转链，包含 $n$ 个长度为 $l$ 的键，键角为 $\pi-\theta$，总长（或称轮廓长度）为 $L=nl$。假定把第一个键固定在 $z$ 轴方向，求此链在 $z$ 轴上的投影的平均值，以 $\langle z\rangle$ 表示，则

$$\langle z\rangle = l + l\cos\theta + l\cos^2\theta + \cdots + l\cos\theta^{n-1}$$

因 $\cos\theta<1$，故

$$\langle z\rangle = \frac{1-\cos^n\theta}{1-\cos\theta}l \tag{1-50}$$

对于无限长的链，$n\to\infty$，$\cos^n\theta\to 0$，则

$$\lim_{n\to\infty}\langle z\rangle = \frac{l}{1-\cos\theta}$$

此值称为持续长度，用 $a$ 表示

$$a=\frac{1}{l}\sum_{i=1}^{\infty}\langle l_1\cdot l_i\rangle = l\sum_{i=1}^{\infty}\cos^i\theta = \frac{l}{1-\cos\theta} \tag{1-51}$$

持续长度 $a$ 的物理意义是无限长的自由旋转链在第一个键的方向上投影的平均值。它可以看作是链保持某个给定方向的倾向，也是高分子链的刚性尺度。从上式可见，$a$ 值与链单元的结构有关，它随键长与键角的增大而增大。

下面，我们再求另一个极限。假定使分子的总长 $L$ 和持续长度 $a$ 保持不变，把键长无限分割，而且 $\theta$ 角也无限缩小，以致 $\theta\to 0$，使高分子链的形状从棱角清晰的无规折线变成方向逐渐改变的蠕虫状线条。分割后，$l$ 减小而 $n$ 增大，$L=nl$ 与式 (1-51) 的关系仍旧不变。这样，可利用下列近似关系：

$$\theta\to 0,\ \cos\theta\to 1,\ 1-\cos\theta\ll 1$$

利用级数展开式

$$e^{-x}=1-x+\frac{x^2}{2!}-\frac{x^3}{3!}+\cdots \tag{1-52}$$

忽略高次项，从而得：

$$e^{-(1-\cos\theta)}\approx\cos\theta$$

$$\cos^n\theta = e^{-n(1-\cos\theta)} = e^{-L/a} \tag{1-53}$$

以式(1-51)与(1-53)代入式(1-50)，得

$$\langle z\rangle = a(1-e^{-L/a}) \tag{1-54}$$

上式表达了高分子链在第一个键方向上的平均投影与轮廓长度 $L$ 及持续长度 $a$ 之间的关系。如果是一条无限长的链，$L\to\infty$，$\langle z\rangle\to a$，这与式(1-51)所表达的 $a$ 的物理意义刚好一致。

根据式(1-54)，我们可以求链的均方末端距与 $L$ 及 $a$ 的关系。假定由链端沿第 1 个键

的方向延伸一无穷小段 $dh$，$|dh|=dL$，则有如下关系

$$hdh=\langle z\rangle dL \text{ 和 } 2hdh=2\langle z\rangle dL$$

以式(1-54)代入上式，得

$$d\langle h^2\rangle=2a(1-e^{-L/a})dL$$

积分上式，

$$\langle h^2\rangle=2a\int_0^L(1-e^{-L/a})dL$$

得

$$\langle h^2\rangle=2aL\left[1-\frac{a}{L}(1-e^{-L/a})\right] \tag{1-55}$$

换一种方法，若以式(1-51)、(1-53)及 $L=nl$ 关系代入式(1-10)，可得

$$\langle h^2\rangle=l\left[(1+\cos\theta)an-\frac{2\cos\theta\, a^2}{l}(1-e^{-L/a})\right]$$

假定 $\cos\theta\to1$，则

$$\langle h^2\rangle=2aL\left[1-\frac{a}{L}(1-e^{-L/a})\right]$$

上式与式(1-55)一致。

同样，均方旋转半径可写成

$$\langle S^2\rangle=a^2\left[\frac{2a^2}{L^2}\left(\frac{L}{a}-1+e^{-L/a}\right)-1+\frac{L}{3a}\right] \tag{1-56}$$

从式(1-54)至(1-56)即是由蠕虫状链模型所导出的各种关系式。这种模型不仅可以描述刚性链，也可描述柔性链。对柔性链来说，$L\gg a$，$e^{-L/a}\to0$，所以

$$\langle h^2\rangle=2aL-2a^2$$

或进一步简化成

$$\langle h^2\rangle=2aL \tag{1-57}$$

将上式与式(1-42)及(1-43)相比，可见，此处的 $L$ 相当于高斯链的伸直链长 $L_{max}$，而 $a$ 相当于链段长度 $l_e$ 的1/2。

类似的，式(1-56)可简化成

$$\langle S^2\rangle=\frac{aL}{3}\left(1-\frac{3a}{L}+\frac{6a^2}{L^2}-\frac{6a^3}{L^3}\right)$$

略去高次项，得

$$\langle S^2\rangle=\frac{aL}{3}=\frac{1}{6}\langle h^2\rangle$$

此结果与式(1-49)一致。

对于刚性链来说，$L\ll a$，$L/a\ll1$，利用式(1-52)将式(1-55)和(1-56)展开如下

$$\langle h^2\rangle=L^2\left(1-\frac{L/a}{3}+\frac{(L/a)^2}{12}-\cdots\right) \tag{1-58}$$

$$\langle S^2\rangle=\frac{L^2}{12}\left(1-\frac{L/a}{5}+\frac{(L/a)^2}{30}-\cdots\right) \tag{1-59}$$

如果 $L/a\to0$，则

$$\langle h^2\rangle=L^2 \tag{1-60}$$

$$\langle S^2\rangle=\langle h^2\rangle/12 \tag{1-61}$$

这就是刚性棒状分子的情况。

可见蠕虫状链的模型可以描述从完全伸直的棒到非常柔性的无规线团之间的所有情况。可是，它更适合描述刚性分子。

## 习题与思考题

(1) 什么叫做高分子的构型？试讨论线型聚异戊二烯可能有哪些不同的构型。

(2) 试由分子结构分析高聚物的许多物理性能与低分子物质不同的主要原因。

(3) 什么叫做分子构象？假若聚丙烯的等规度不高，能不能用改变构象的办法提高其等规度？说明理由。

(4) 试用几何法导出自由旋转链的均方末端距的表达式，式 (1-11)。

(5) 由自由结合链的径向分布函数式 (1-35) 求它的均方末端距、平均末端距与最可几末端距与键长及键数的关系。

(6) 已知高分子主链中的键角大于90°，定性地讨论自由旋转链的均方末端距与键角的关系。

(7) 假定聚乙烯的聚合度为2000，键角为109.5°，求伸直链的长度 $L_{max}$ 与自由旋转链的根均方末端距之比值。并由分子运动观点解释某些高分子材料在外力作用下可以产生很大形变的原因。

(8) 假定聚丙烯主链上的键长为0.154纳米，键角为109.5°，根据表1-6所列数据，求其等效自由结合链的链段长度 $l_e$ 之值。

## 参考文献


[1] H. S. Kaufman, J. J. Falcetta, Introduction to Polymer Science and Technology: An SPE Textbook, John Wiley & Sons Inc, New York, (1977), Chapter 1.

[2] 〔日〕高分子学会，高分子科学基础，化学工业出版社，北京，(1978)，第一章。

[3] 胡家璈，自然杂志，3(12),936(1980)。

[4] 中国科学院生物化学研究所等，科学通报，17(6),241(1966)。

[5] B. Vollmert, Polymer Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, (1973), P.9.

[6] 李斌才，高分子通讯，2,1(1958)。

[7] 应琦琮，化学通报，1978(2),116。

[8] C. S. Marvel, et al., J. Am. Chem. Soc.,61, 3241 (1939).

[9] H-G. Elias, Macromolecules, Plenum Press, New York, 1977, chapter 2.

[10] 同 [2]，第三章。

[11] 袁履冰，化学通报，1962(1),24.

[12] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca New York, (1953), Chapter X.

[13] F. Bueche, Physical Properties of Polymers, Interscience Publishers (1962), Chapter 1.

[14] C. Tanford, Physical Chemistry of Macromolecules, (1961), Chapter 3.

[15] 同 [9]，Chapter 4.

[16] O. Kratky and G. Porod, Rec. Trav. chim. Phys. Bas., 68, 1106 (1949).

[17] 吴大诚，高分子构象统计理论导引，四川教育出版社，(1985)，第三章。

# 第二章　高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构是指高分子链之间的排列和堆砌结构，也称为超分子结构。

高分子的链结构是决定高聚物基本性质的主要因素，而高分子的聚集态结构是决定高聚物本体性质的主要因素。对于实际应用中的高聚物材料或制品，其使用性能直接决定于在加工成型过程中形成的聚集态结构，在这种意义上可以说，链结构只是间接地影响高聚物材料的性能，而聚集态结构才是直接影响其性能的因素。

高分子聚集态结构的研究，具有重要的理论和实际意义。正确的聚集态结构概念是建立高聚物各种本体性质理论的基础。了解高分子聚集态结构特征、形成条件及其与材料性能之间的关系，对于通过控制加工成型条件，以获得具有预定结构和性能的材料，是必不可少的，同时也为高聚物材料的物理改性和材料设计提供科学的依据。

由于分子间存在着相互作用，才使相同的或不同的高分子能聚集在一起成为有用的材料，因此在讨论高分子的各种聚集态结构之前，必须先讨论高分子之间的相互作用力。作为进一步学习高聚物的晶态结构的感性认识基础，我们将先介绍有关高聚物结晶的形态和结构的一些实验观测结果。晶态结构和非晶态结构模型，目前尚有争论，我们将简单介绍有关的几种主要模型。对结晶结构和取向态结构，以及它们与材料性能的关系，将作比较详细的讨论。由于液晶纺丝技术的开发成功，液晶态高聚物近年来引起人们的很大注意，因此我们将简略讨论其结构特征及其与性质的关系。最后，对于更高层次的结构——织态结构，虽然由于其复杂性，研究得更少，但是近年来高聚物改性材料的发展，织态结构概念是很有实用意义的内容，我们将作初步的介绍。

## 第一节　高聚物分子间的作用力[1]

### 2.1.1　范德华力与氢键

分子间的作用力包括范德华力（静电力、诱导力和色散力）和氢键。

静电力是极性分子之间的引力。极性分子都具有永久偶极，永久偶极之间的静电相互作用的大小与分子偶极的大小和定向程度有关。定向程度高则静电力大，而热运动往往使偶极的定向程度降低，所以随着温度的升高，静电力将减小。静电力与分子间距离的六次方成反比。偶极矩分别为 $\mu_1$ 和 $\mu_2$ 的两种极性分子，如果分子间距离为 $R$，则其相互作用能为

$$E_K=-\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{R^6kT} \tag{2-1}$$

式中 $k$ 是波兹曼常数，$T$ 是温度。对于同类分子 $\mu_1=\mu_2=\mu$，

$$E_K=-\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{R^6kT} \tag{2-2}$$

静电力的作用能量一般在 13—21 千焦/摩尔(3—5 千卡/摩尔)。极性高聚物如聚氯乙烯、聚

甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇等的分子间作用力主要是静电力。

诱导力是极性分子的永久偶极与它在其他分子上引起的诱导偶极之间的相互作用力。在极性分子的周围存在分子电场，其他分子，不管是极性分子，还是非极性分子，与极性分子靠近时，都将受到其分子电场的作用而产生诱导偶极，因此诱导力不仅存在于极性分子与非极性分子之间，也存在于极性分子与极性分子之间。对于偶极矩分别为 $\mu_1$ 和 $\mu_2$，分子极化率分别为 $\alpha_1$ 和 $\alpha_2$ 的两种分子，如果分子间距离为 $R$，则其相互作用能为

$$E_D = -\frac{(\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2)}{R^6} \tag{2-3}$$

对于同类分子，$\mu_1=\mu_2=\mu$，$\alpha_1=\alpha_2=\alpha$，则

$$E_D = -\frac{2\alpha\mu^2}{R^6} \tag{2-4}$$

诱导力的作用能一般在 6—13 千焦/摩尔 (1.5—3 千卡/摩尔)。

色散力是分子瞬时偶极之间的相互作用力。在一切分子中，电子在诸原子周围不停地旋转着，原子核也在不停地振动着，在某一瞬间，分子的正、负电荷中心不相重合，便产生瞬时偶极。因此色散力存在于一切极性和非极性分子中，是范德华力中最普遍的一种。色散力的作用能与分子的电离能 $I$、分子极化率 $\alpha$ 和分子间距离 R 有关

$$E_L = -\frac{3}{2}\left(\frac{I_1 I_2}{I_1+I_2}\right)\left(\frac{\alpha_1\alpha_2}{R^6}\right) \tag{2-5}$$

对同类分子，简化为

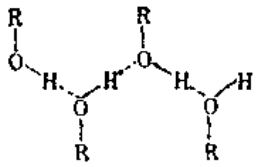
$$E_L = -\frac{3}{4}\frac{I\alpha^2}{R^6} \tag{2-6}$$

色散力的作用能一般在 0.8—8 千焦/摩尔 (0.2—2 千卡/摩尔)。在一般非极性高分子中，它甚至占分子间相互作用总能量的 80—100%。聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等非极性高聚物中的分子间作用力主要是色散力。

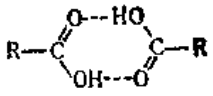
以上三种力统称为范德华力，是永久存在于一切分子之间的一种吸引力。这种力没有方向性和饱和性。作用范围小于 1 纳米(约几个埃)，作用能约比化学键小 1—2 个数量级。三种力所占的比例视分子的极性和变形性而定。

氢键是极性很强的 X—H 键上的氢原子，与另外一个键上电负性很大的原子 Y 上的孤对电子相互吸引而形成的一种键 (X—H···Y)。由于 X—H 是极性共价键，H 原子的半径很小，约 0.03 纳米 (0.3 埃)，又没有内层电子，可以允许带有多余负电荷的 Y 原子来充分接近它，但是只能有一个，如果另有一个 Y 原子来接近它们，则它受到 X 和 Y 的推斥力将超过受到 H 的吸引力，因而氢键有饱和性。为了使 Y 原子与 X—H 之间的相互作用最强烈，要求 Y 的孤对电子云的对称轴尽可能与 X—H 键的方向相一致，因而氢键又具有方向性。从这两点来看，氢键与化学键相似，可是氢键的键能比化学键小得多，每摩尔不超过 40 千焦 (10 千卡) (见表 2-1)，与范德华力的数量级相同，所以通常说氢键是一种强力的有方向性的分子间力。氢键的强弱决定于 X、Y 的电负性的大小和 Y 的半径，X、Y 的电负性越大 (注意，X 的电负性在很大程度上与其相邻的原子有关)，Y 的半径越小，则氢键越强。

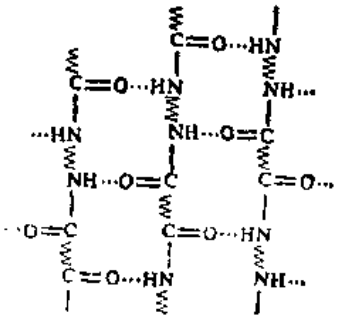
氢键可以在分子间形成。例如极性的液体水、醇、氢氟酸和有机酸等都有分子间的氢键，在极性的高聚物如聚酰胺、纤维素、蛋白质等中，也都有分子间的氢键。



醇　类

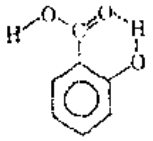


羧　酸

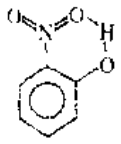


苯 酰 胺

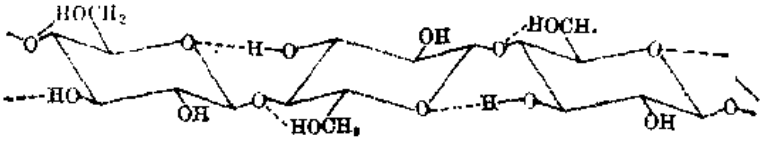
氢键也可以在分子内形成。例如邻羟基苯甲酸，邻硝基苯酚和纤维素等，都存在内氢键。



邻羟基苯甲酸

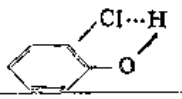


邻硝基苯酚



纤　维　素

**表 2-1　常见氢键的键长和键能**

| 氢　　键 | 键　长(纳米) | 键　能 | | 化　合　物 |
|---|---|---|---|---|
| | | (千焦/摩尔) | (千卡/摩尔) | |
| F—H…F | 0.24 | 28.0 | 6.7 | $(HF)_n$ |
| O—H…O | 0.27 | 18.8 | 4.5 | 冰，$H_2O_2$ |
| | | 25.9 | 6.2 | $CH_3OH$,$C_2H_5OH$ |
| | | 29.3 | 7.0 | $(HCOOH)_2$ |
| | | 34.3 | 8.2 | $(CH_3—COOH)_2$ |
| N—H…F | 0.28 | 20.9 | 5.0 | $NH_4F$ |
| N—H…O | 0.29 | 16.7 | 4.0 | |
| N—H…N | 0.31 | 5.44 | 1.3 | $NH_3$ |
| O—H…Cl | 0.31 | 16.3 | 3.9 |  |
| C—H…N | | 13.7 | 3.28 | $(HCN)_2$ |
| | | 18.2 | 4.36 | $(HCN)_3$ |

### 2.1.2 内聚能密度

分子间作用力对物质的许多性质有重要的影响。例如沸点、熔点、气化热、熔融热、溶解度、粘度和强度等都直接与分子间作用力的大小有关。在高聚物中，由于分子量很大，分子链很长，分子间的作用力是很大的。高分子的聚集态只有固态（晶态和非晶态）和液态，没有气态，说明高分子的分子间力超过了组成它的化学键的键能。因此，在高聚物中，分子间作用力起着更加特殊的重要作用，可以说，离开了分子间的互相作用来解释高分子的聚集状态、堆砌方式以及各种物理性质是不可能的。

高聚物分子间作用力的大小通常采用内聚能或内聚能密度来表示。内聚能定义为克服分子间的作用力，把一摩尔液体或固体分子移到其分子间的引力范围之处所需要的能量，

$$\Delta E = \Delta H_v - RT \tag{2-7}$$

式中 $\Delta E$ 就是内聚能，$\Delta H_v$ 是摩尔蒸发热（或摩尔升华热 $\Delta H_s$），$RT$ 是转化为气体时所做的膨胀功，内聚能密度（Cohesive Energy Density 简写 CED）是单位体积的内聚能

$$\mathrm{CED} = \frac{\Delta E}{\tilde{V}} \tag{2-8}$$

$\tilde{V}$ 为摩尔体积。

对于低分子化合物，其内聚能近似等于恒容蒸发热或升华热，可以直接由热力学数据估计其内聚能密度。然而高聚物不能气化，因而不能直接测定它的内聚能和内聚能密度，只能用与低分子溶剂相比较的办法来进行估计。

表 2-2 列出了部分线型高聚物的内聚能密度数据。从这些数据不难看出，内聚能密度的大小与高聚物的物理性质之间存在着明显的对应关系。内聚能密度小于 290 兆焦/米$^3$（或 70 卡/厘米$^3$）的高聚物，都是非极性高聚物，由于它们的分子链上不含有极性基团，分子间力主要是色散力，分子间相互作用较弱，加上分子链的柔顺性较好，使这些高聚物材料易于变形，富有弹性，可用作橡胶（只有聚乙烯是个例外，它易于结晶而失去弹性，只能作为塑料应用）；内聚能密度大于 420 兆焦/米$^3$（或 100 卡/厘米$^3$）的高聚物，由于分子链上有强极性基团，或者分子链间能形成氢键，分子间作用力大，因而有较好的机械强度和耐热性，再加上分子链结构比较规整，易于结晶、取向，使强度更高，成为优良的纤维材料；内聚能密度在 290—420 兆焦/米$^3$（或 70—100 卡/厘米$^3$）之间的高聚物，分子间作用力居中，适合于作塑料使用。由此可见，分子间作用力的大小，对于高聚物的强度、耐热性和聚集态结构都有很大的影响，因而也决定着综合各种性质的使用性能。

**表 2-2 线型高聚物的内聚能密度**

| 高聚物 | 内聚能密度 | | 高聚物 | 内聚能密度 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 兆焦/米$^3$ | 卡/厘米$^3$ | | 兆焦/米$^3$ | 卡/厘米$^3$ |
| 聚乙烯 | 259 | 62 | 聚甲基丙烯酸甲酯 | 347 | 83 |
| 聚异丁烯 | 272 | 65 | 聚醋酸乙烯酯 | 368 | 88 |
| 天然橡胶 | 280 | 67 | 聚氯乙烯 | 381 | 91 |
| 聚丁二烯 | 276 | 66 | 聚对苯二甲酸乙二酯 | 477 | 114 |
| 丁苯橡胶 | 276 | 66 | 尼龙 66 | 774 | 185 |
| 聚苯乙烯 | 305 | 73 | 聚丙烯腈 | 992 | 237 |

## 第二节　高聚物结晶的形态和结构[11-1]

### 2.2.1　高聚物结晶的形态学[12-14]

结晶的形态学研究的对象是单个晶粒的大小、形状以及它们的聚集方式。高聚物结晶的形态学是一个发展较晚的研究领域。早期的高聚物结晶结构研究工作的主要工具是X射线衍射仪，它研究的是更小的微区里高分子链的排列情况。形态学研究的基本工具则是光学显微镜和电子显微镜（简称电镜），特别是在应用电镜之后，可以直接观察到微小的晶粒及其聚集体，有力地推动了高聚物结晶形态学的研究，发现了多种高聚物的结晶形态，它们是在不同的结晶条件下形成的形态极为不同的宏观或亚微观的晶体，其中主要有单晶、球晶、树枝状晶、孪晶、伸直链片晶、纤维状晶和串晶等。下面对它们的形态和结构分别作简单的介绍。

1．单晶

高聚物的单晶通常只能在特殊的条件下得到，一般是在极稀的溶液中（浓度约0.01—0.1%）缓慢结晶时生成的。在电镜下可以直接观察到它们是具有规则几何形状的薄片状晶体，厚度通常在10纳米（100埃）左右，大小可以从几个微米至几十微米甚至更大。

关于高分子单晶的最早报道是1953年W. Schlesinger和H. M. Leeper提出的，他们将反式聚异戊二烯的约0.01%的苯溶液冷却，用偏光显微镜观察析出的结晶，认为可能是单晶。1955年R. Jaccodine报道了用电镜观察到的聚乙烯从二甲苯溶液分离出来的单晶形态是螺旋形生长的片晶。较深入的研究则是1957年由A. Keller, P. H. Till和E. W. Fisher分别独立提出的，他们除了用电镜观察各自获得的聚乙烯菱形或截顶菱形的单晶形态外，还进行了电子衍射实验，得到了非常清晰的规则的电子衍射花样，证明在单晶内，分子链作高度规则的三维有序排列，分子链的取向与片状单晶的表面相垂直。图2-1a就是聚乙烯的单晶的电镜照片，它们是菱形的单层平面片晶。图2-1b是这种单晶的电子衍射花样照片。

另一个例子是聚甲醛，其单晶可成平面正六边形（见图2-2a），其电子衍射实验也得到非常规则而清晰的衍射花样（见图2-2b），结果也证明分子链垂直于单晶平面。可得到



图2-1a　聚乙烯单晶的电镜照片

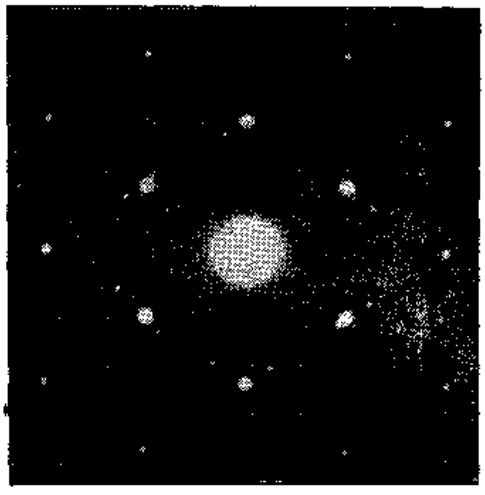


图2-1b　聚乙烯单晶的电子衍射照片

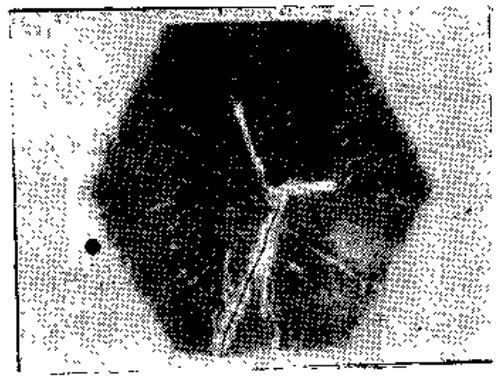


图 2-2a 聚甲醛单晶的电镜照片

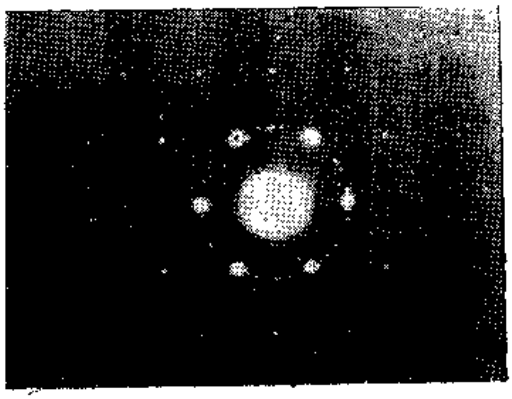


图 2-2b 聚甲醛单晶的电子衍射照片



图 2-3 聚 4- 甲基戊烯 -1 单晶的电镜照片

平面片晶的聚合物还有聚 4- 甲基 -1- 戊烯，其单晶呈平面正方形（见图 2-3）。可见，不同聚合物的单晶呈现不同的特征形状。

事实上，许多结晶性合成聚合物都可以按类似于聚乙烯的方法培养单晶。已经得到单晶的聚合物还有聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醇和聚丙烯腈等的等规聚合物，聚偏氟乙烯，聚氧化乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯，尼龙 6，尼龙 66，尼龙 610，以及三醋酸纤维素等，它们的单晶形成条件及几何形状归纳在表 2-3 中。

表 2-3 部分合成高聚物的单晶形成条件和外形

| 聚合物 | 溶剂 | 溶解温度(℃) | 结晶温度(℃) | 几何形状 |
|---|---|---|---|---|
| 聚乙烯 | 二甲苯 | 沸点 | 50—95 | 菱形 |
| 聚丙烯 | α-氯代苯 | 沸点 | 90—115 | 长方形 |
| 聚丁二烯 | 醋酸戊酯 | ~130 | 30—50 | |
| 聚 4- 甲基 -1- 戊烯 | 二甲苯 | ~130 | 30—70 | 正方形 |
| 聚乙烯醇 | 三乙基乙二醇 | — | 80—170 | 平行四边形 |
| 聚丙烯腈 | 碳酸丙烯酯 | — | ~95 | 平行四边形 |
| 聚偏氟乙烯 | 一氯代苯(9)<br>二甲基甲酰胺(1) | ~150 | ~90 | |
| 聚甲醛 | 环己醇 | 沸点 | ~137 | 正六边形 |
| 聚氧化乙烯 | 丁基溶纤剂 | ~100 | ~30 | |
| 尼龙 6 | 甘油 | ~230 | 120—160 | 菱形 |
| 尼龙 66 | 甘油 | ~230 | 120—160 | 鸢尾 |
| 尼龙 610 | 甘油 | ~230 | 120—160 | 鸢尾 |
| 醋酸纤维素 | 硝基甲烷正丁醇 | | ~50 | |

生长条件的改变对单晶的形状和尺寸等有很大的影响，下面对几个重要的影响因素的实验结果作简单介绍。

溶液的浓度　为了培养完善的单晶，溶液的浓度必须足够稀，使溶液中的高分子可以彼此分离，分散于溶剂中，从而避免因分子链相互缠结，增加结晶的复杂性。通常，浓度约 0.01% 时可得单层片晶，浓度约 0.1% 时即发展多层片晶，而浓度大于 1% 时则形成接近于本体结晶时得到的球晶。

结晶温度　结晶温度的高低直接影响结晶的速度，要得到完善的单晶，结晶的温度必须足够高，或者过冷程度（即结晶熔点与结晶温度之差）要小，使结晶速度足够慢，以保证分子链的规整排列和堆砌。一般过冷程度 20—30 K 时，可形成单层片晶。随着结晶温度的降低，或者过冷程度的增加，结晶速度加快，将形成多层片晶，甚至更复杂的结晶形式。此外，实验还观察到，结晶温度或过冷程度与晶片的厚度之间存在确定的关系，随着结晶温度的升高或过冷程度的减少，晶片的厚度增加。图 2-4 a 是聚甲醛在多种溶剂中所得晶片厚度 $l$ 与结晶温度 $T_c$ 的关系。当用过冷程度(取结晶在所接触的溶剂中的熔点 $T_s$ 与结晶温度 $T_c$ 之差)，代替结晶温度作横坐标时，从图 2-4 b 可以看到，a 图中的几根曲线组成了一根直线，聚甲醛在各种溶剂中的数据落到同一根直线上。对聚乙烯和聚 4- 甲基-1-戊烯的观察，也得到类似的结果（见图 2-4 b）。可见更基础的变量是过冷程度。

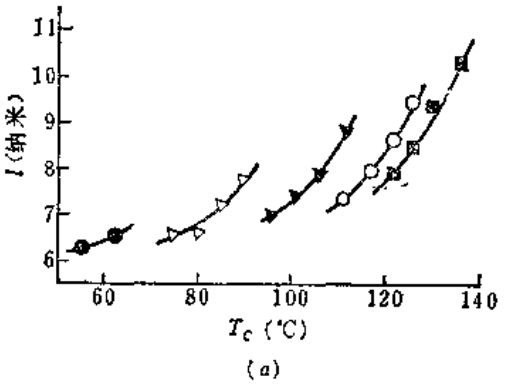



图2-4a　不同溶剂中聚乙烯片晶厚度 $l$ 与结晶温度 $T_c$ 的关系

● 苯　酚　　△ 间甲酚
▲ 糠　醇　　○ 苯甲醇
■ 乙酰苯

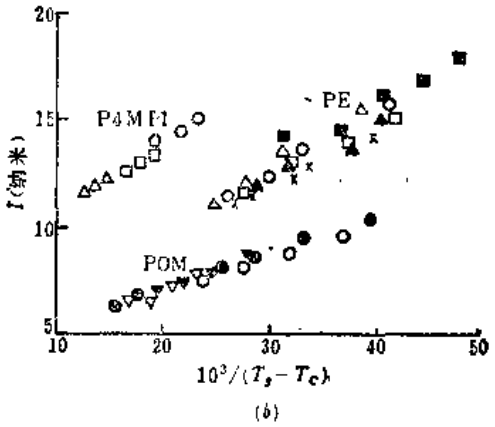



图2-4b　片晶厚度对过冷程度的倒数作图

P4MP1 聚4-甲基-1-戊烯
PE　聚乙烯
POM　聚甲醛

其他　溶剂的性质对单晶的生长也有一定的影响。通常，采用热力学上的不良溶剂(指溶解能力较差的溶剂）有利于生长较大的更为完善的晶体。此外，实验还发现，聚合物的分子量对结晶的形式也有影响，而且在同一温度下，高分子倾向于按分子量从大到小顺序先后结晶出来，晶核通常由样品中最长的分子组成，最短的分子最后结晶。在 85℃ 以上的二甲苯溶液中，最短的聚乙烯一般是不能结晶的，只有当进一步降低温度时才能结晶出来。

前面给出的三种聚合物单晶的照片，都是平面状的单层片晶，是单晶中的最简单的形式。实际得到的单晶时常是非平面的，呈空心棱锥状（成帐篷状）的单层晶体，这种晶体是由若干互相拼接生长的平面晶片组成的。上述三种聚合物都观察到对应的空心棱锥状单




图 2-5a 分离了的空心棱锥型聚乙烯单晶电镜照片

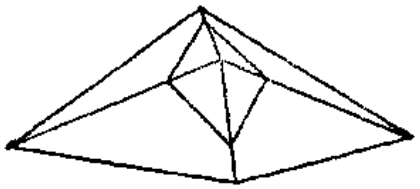


图 2-5b 空心棱锥型聚乙烯单晶立体形状示意图

晶。这种单晶在未作预先防备的情况下，进行电镜观察前的转移和干燥处理时会被损坏，坍塌在支持表面上，而出现褶绉，并易被误认为是平面状单晶。图 2-5a 就是这种聚乙烯单晶的电镜照片，图 2-5b 是其立体形状的示意图。为了观察这种单晶的真实形态，对生长得较大的单晶，可以采用光学显微镜对悬浮在液体中的单晶直接观察，或者在电镜观察前先让单晶浮在甘油表面上，进行蒸碳复型，然后溶去甘油，再作金属定向溅射以增加反差。图 2-6 是实际观察到的一种更复杂的聚乙烯单层晶体，可以看作是空心棱锥的变体。聚甲醛和聚 4- 甲基 -1- 戊烯的空心棱锥状单晶的非平面性均较小，后一聚合物的棱锥的半角仅约 88°。更加深入的研究表明，在这种非平面单晶中，分子链取与棱锥轴相平行的方向排列，因而并不严格垂直于棱锥的斜表面。

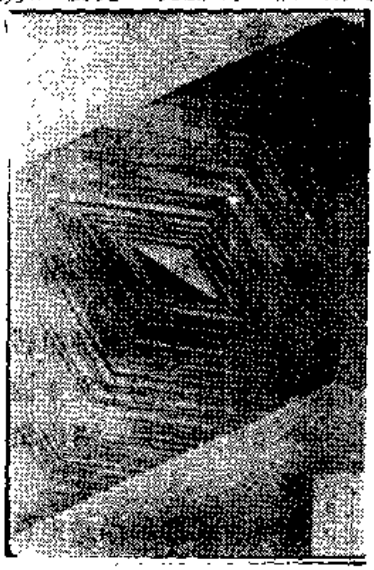


图 2-6 聚乙烯单层刚性晶体照片

上面讨论的单层片晶是在低过冷程度和低浓度下的典型结晶形式。当过冷程度或溶液的浓度稍高时，则聚合物晶体的生长不再局限于侧面增长，而能形成包含若干厚度相等的互相重叠的多层晶体，这甚至是聚合物单晶的更常见的形式。图 2-7 至图 2-9 是几种聚合物的这种单晶的电镜照片。在这种多层晶体的形成过程中，螺

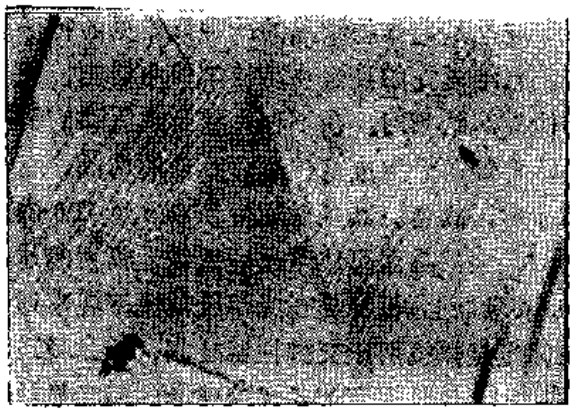


图 2-7 螺旋生长的聚乙烯多层晶体的电镜照片



图 2-8 螺旋生长的聚甲醛多层晶体的电镜照片

旋位错起着十分重要的作用。从这些电镜照片上可以看到，在晶体的中央处发生了一个螺旋位错，它提供了一个可以不受限制地连续螺旋生长的台阶，最后形成了螺旋阶梯状的多层晶体。理论分析表明，这种螺旋位错生长机理是形成多层晶体的一种有利的生长方式，因为它不需要在新的一层阶梯开始时的成核作用。不管是什么原因，一个位错一旦形成，它就会发展成为优先的生长线。



图 2-9　甘油中生长的尼龙 6 多层晶体电镜照片



图 2-10　聚乙烯的扭转螺旋阶梯状多层晶体

有时，多层晶体的各层之间的堆砌会发生微小的彼此相对位移，结果形成规则的扭转的螺旋阶梯状的多层晶体，图 2-10 是一个特别漂亮的这种单晶的例子。晶片堆砌上发生的这种规则扭转的相对位移是各层晶片的晶胞取向规则地逐层旋转一个角度的结果。有理由推测，正是螺旋位错引起的晶胞畸变，才会引起如此规则的微小位移。

通过以上关于高聚物单晶的种种形态和特性的叙述不难看出，这里所说的单晶是由溶液生长的片状晶体的总称，实际上，它只是在可分离的形状规则的单一晶体这一意义上的单晶，并不是结晶学意义上的真正单晶，严格地说，它们大多是多重孪晶。

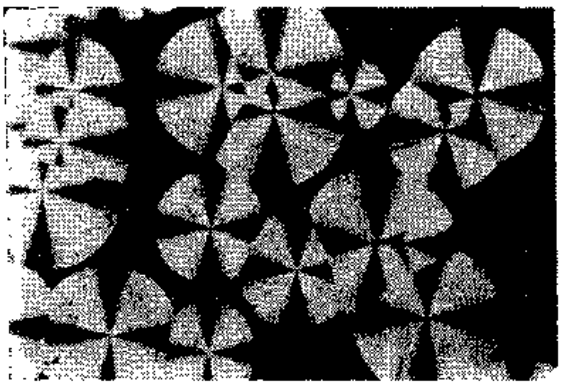


图2-11　从熔体生长的等规聚苯乙烯球晶的偏光显微镜照片

2．球晶

球晶是高聚物结晶的一种最常见的特征形式。当结晶性的高聚物从浓溶液中析出，或从熔体冷却结晶时，在不存在应力或流动的情况下，都倾向于生成这种更为复杂的结晶，它呈圆球形，故名。其直径通常在 0.5 至 100 微米之间，大的甚至可达厘米数量级。较大的球晶（5 微米以上）很容易在光学显微镜下观察到，在偏光显微镜两正交偏振器之间，球晶呈现特有的黑十字（即 Maltese Cross）消光图像。图 2-11 是等规聚苯乙烯的球晶的偏光显微镜照片，图上可以看到它们清晰的圆球状轮廓。

偏光显微镜下对球晶的生长过程的直接观察表明，球晶是由一个晶核开始，以相同的生长速率同时向空间各个方向放射生长形成的。在晶核较少，而且球晶较小的时候，它呈球形；当晶核较多，并继续生长扩大后，它们之间会出现非球形的界面（见图 2-11）。不难想象，同时成核并以相同速度开始生长的两球晶之间的界面是一个平面，而且这个平面垂直平分两球晶核心的连线（见图 2-12）。而不同时间开始生长，或生长速度不同的两球晶之间的界面是回转双曲面。因此，当生长一直进行到球晶充满整个空间时，球晶将失去其球状的外形，成为不规则的多面体（见图 2-13）。

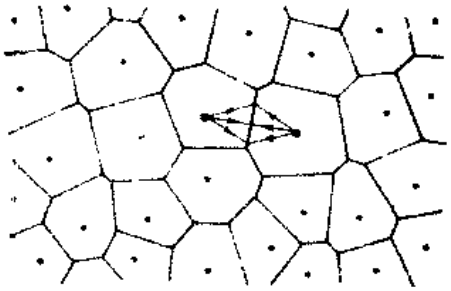


图 2-12　以相同速度同时开始生长的球晶之间的界面示意图

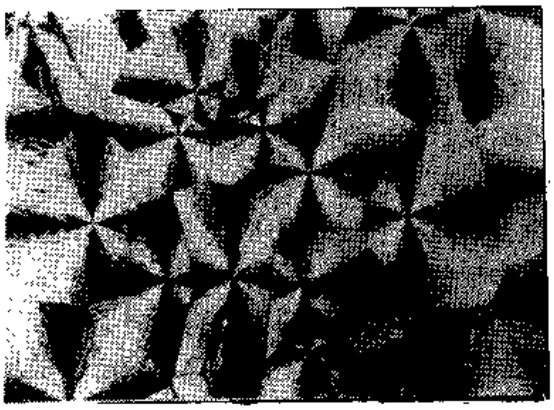


图 2-13　聚乙烯球晶的偏光显微镜照片

黑十字消光图像是高聚物球晶的双折射性质和对称性的反映。一束自然光通过起偏器后，变成平面偏振光，其振动（电矢量）方向都在单一方向上。一束偏振光通过高分子球晶时，发生双折射，分成两束电矢量相互垂直的偏振光，它们的电矢量分别平行和垂直于球晶的半径方向，由于这两个方向上折射率不同，这两束光通过样品的速度是不等的，必然要产生一定的相位差而发生干涉现象，结果使通过球晶的一部分区域的光可以通过与起偏器处在正交位置的检偏器，而另一部分区域不能，最后分别形成球晶照片上的亮暗区域。

上面的分析可以借助图 2-14 作简单地定量描述。考虑球晶中某点 $Q$ 处，与球晶核心的联线 $OQ$ 和起偏器的特征方向 $OP$ 的夹角为 $\varphi$，如果通过起偏器进入球晶的电矢量为 $E$ 的（$QE/\!/OP$）偏振光表示为 $E_0\sin\omega t$（$E_0$ 是这束偏振光的振幅，$\omega$ 是圆频率，$t$ 是时间），则在球晶中发生双折射时，分解成两束电矢量相互垂直的偏振光，它们的电矢量分别为 $R$ 和 $T$，其振幅分别为 $R_0=E_0\cos\varphi$，$T_0=E_0\sin\varphi$，若透过球晶后这两束光的光程差为 $\delta$，则它们可以分别表示为

$$R_0\sin\omega t=E_0\cos\varphi\sin\omega t$$

和　　$T_0\sin(\omega t-\delta)=E_0\sin\varphi\sin(\omega t-\delta)$

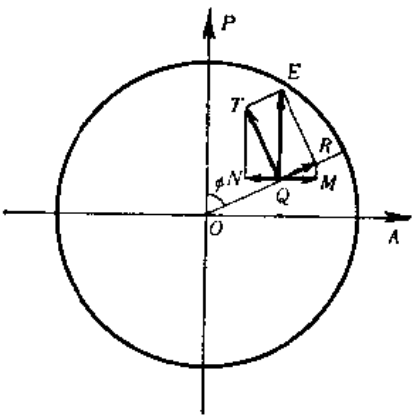



图 2-14　球晶黑十字消光原理图

这两束光能通过检偏器（特征方向 $OA$，$OA\perp OP$）的电矢量分量分别为 $M$ 和 $N$（$MN/\!/OA$），其振幅分别为 $M_0=R_0\sin\varphi$ 和 $N_0=T_0\cos\varphi$，因此它们的合成波可写成

$$E_0\cos\varphi\sin\varphi\sin\omega t-E_0\sin\varphi\cos\varphi\sin(\omega t-\delta)$$

$$=E_0 \sin 2\varphi \sin\frac{\delta}{2}\cos\left(\omega t-\frac{\delta}{2}\right) \tag{2-9}$$

此合成波的强度为

$$I=E_0^2 \sin^2(2\varphi)\sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \tag{2-10}$$

当 $\varphi=0$，$\frac{\pi}{2}$，$\pi$ 和 $\frac{3}{2}\pi$ 时，$I=0$；而 $\varphi=\frac{\pi}{4}$，$\frac{3}{4}\pi$，$\frac{5}{4}\pi$ 和 $\frac{7}{4}\pi$ 时，$I=E_0^2\sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)$，达到极大值。即在与起偏器和检偏器的特征方向相平行的位置出现暗区，而在与之成 45° 角的方向上出现亮区，这就是球晶黑十字消光图像的由来。

当保持起偏器和检偏器的位置不变，而将样品沿其平面方向转动时，球晶的黑十字消光图像不变，这一事实表明，高聚物球晶的所有半径单元在结晶学上是等价的，并且意味着最大折射率的方向平行于两偏振器的特征方向之一。对于图 2-13 中的聚乙烯来说，最大折射率方向即分子链的方向，它必定是平行或垂直于半径方向的。

高分子链在球晶中的确切取向是一个重要的问题。这一问题已由微束 X 射线技术和考察球晶的双折射正负性两种方法弄清了。前一种技术是用一段铅玻璃或其他适当材料制成的毛细管，放置在样品上，以此来获取一束只有约 10 微米宽的 X 射线，用于辐照球晶的一小段半径区域，这样得到的衍射图像表明，分子链通常总是沿垂直于球晶半径方向排列的。

对于球晶内部的结构细节的研究，电镜是一种有力的工具，它的理论分辨率约小于 1 纳米，可以得到球晶局部小区域的清晰的直观图像，并能同时得到同一区域的电子衍射图案。然而由于其电子辐照强度比 X 射线散射强度要高 $10^6$ 倍，因此高聚物样品可利用的曝光时间太短，高聚物结构很快便被电子束破坏了。为解决这一困难，大多数研究均采用表面复型技术，尽管这样，高质量样品的制备仍是一个复杂的问题，限制了研究的进展，直到发展了两种新的补充技术之后，才使得应用电镜更有效地表征球晶细微结构成为可能。其一是聚乙烯的氯磺化技术，它不仅将氯和硫原子引入样品表面，相当于一种染色技术，提高图象的反差，而且使高聚物发生化学交联，将熔点提高约 15K，并有利于切片等操作。另一种新技术是聚烯烃的高锰酸蚀刻技术，这是一种具有良好选择性的强度适中的蚀刻技术，它可以在聚烯烃球晶的本体或切片试样的表面有选择地剥去 1—2 微米厚的表层，特别是选攻晶片间的物质，从而使球晶内部的细微结构清晰地暴露出来，但又不过度地渗入材料而使材料过分变脆，致使进一步制样发生困难。借助于这些技术，由电子显微镜获得了

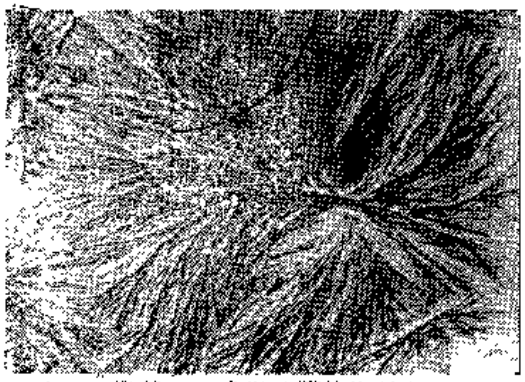


图 2-15　聚 4- 甲基 -1- 戊烯薄膜熔融结晶生成的捆束状球晶

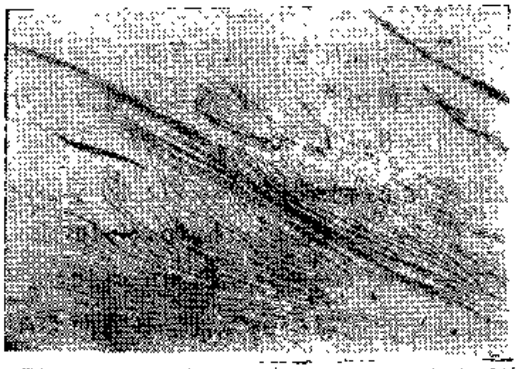


图 2-16　聚乙烯球晶内的片晶结构电镜照片

球晶内部结构的大量清晰的照片表明，球晶是由径向发射生长的微纤组成的（见图 2-15），而这些微纤就是长条状的晶片（见图 2-16），其厚度也在 10—20 纳米之间，并和溶液中生长晶体一样，也随过冷程度减小而增大，在这些晶片中，分子链也取垂直于晶片平面方向排列，因而分子链总是与球晶的半径相垂直的。

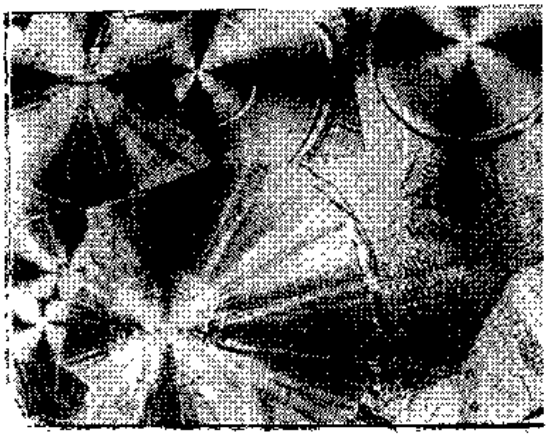


图 2-17 a　聚戊二酸丙二酯球晶的偏光显微镜照片

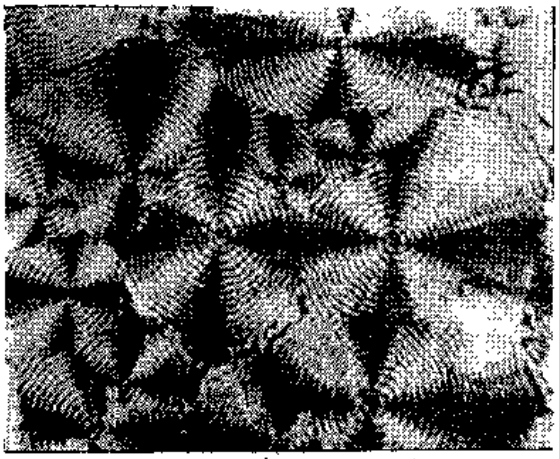


图 2-17 b　带消光同心圆环的聚乙烯球晶偏光显微镜照片

在球晶的偏光显微镜研究中，人们还时常发现，在某些条件下，球晶呈示出一种更复杂的环状图案，即在特征的黑十字消光图像上，还重叠着明暗相间的消光同心圆环（见图 2-17 a，b）。用电镜进行对照研究，清晰的电镜照片（见图 2-18），有力地证明，同心消光圆环是径向发射的晶片缎带状地协同扭转的结果，电镜下观察到的晶片扭转周期与偏光显微镜照片上消光圆环的间距相对应，消光图像的规则性表明邻近晶片以相同的周期和相位，并向相同的方向扭转。再加上 X 射线衍射得到的关于球晶中晶胞排列情况的信息，环状消光图案的光学原理已经清楚。图 2-19 形象地描述了这一原理。图中 $a$ 是扭转生长的聚乙烯晶片的示意图，$b$、$c$ 是其对应位置晶胞取向情况和双折射圆体的变化，可以看到，随着晶片的扭转，聚乙烯晶胞的 $b$ 轴总是指向径向的（聚丙烯是 $a$ 轴）；即球晶径向的折射率



图 2-18　聚乙烯球晶内部晶片协同周期性扭曲结构的电镜照片

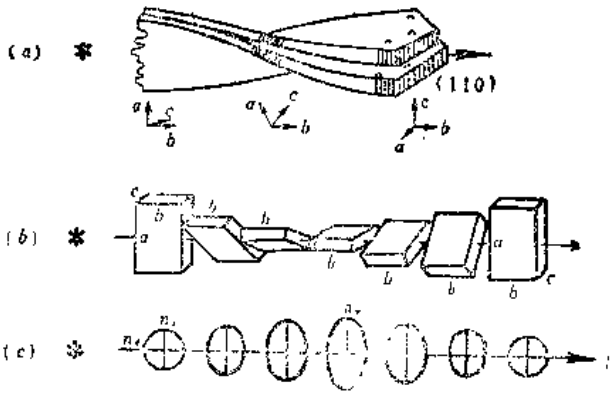



图 2-19　球晶环状消光图案的光学原理图

* 球晶中心　→半径方向，生长方向

$a$ 扭转的聚乙烯球晶晶片

$b$ 球晶径向晶片的取向旋转

$c$ 球晶径向双折射圆体的旋转

总是等于晶胞 $b$ 轴方向的折射率，而切向的折射率则在晶胞 $a$ 和 $c$ 轴方向的折射率间周期性地改变。根据前面关于球晶黑十字消光原理的分析，不难理解，这将影响电矢量平行于切向的那束光的传播速度，从而改变两束光的相位差 $\delta$，最后导致合成波的光强随晶片扭转而发生周期性的变化（见式 2-10）。实验还发现，消光同心环的间距（即晶片扭转的螺距）随结晶温度升高而增大，有人认为这是结晶建立起来的应力造成的，在低过冷程度结晶时，消光环可消失。

对球晶的生长过程，已进行了很多研究。在球晶的生长开始阶段，它并不总是以球形对称的方式生长的。不成熟的球晶是捆束状的（见图 2-20 和图 2-15），只有成熟的球晶才具有结晶学上等价的径向晶轴。图 2-21 形象地描绘了球晶生长各阶段的形象。成核初始它只是一个多层片晶（图 a），逐渐向外张开生长（图 b，c，从其对应的侧视图看，它仍属多层片晶），不断分叉生长，经捆束状形式（图 d），最后才形成填满空间的球状的外形（图 e），实际上这还属早期阶段，最后的球晶通常还要大得多。

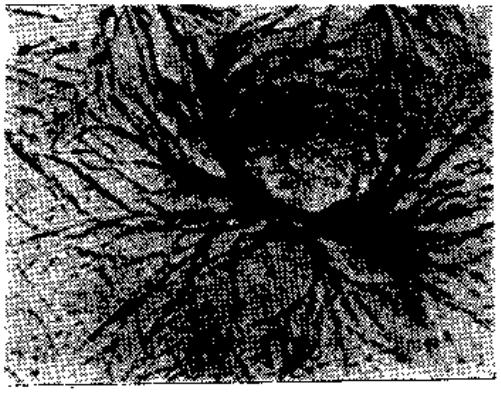


图 2-20　尼龙球晶结晶初期的捆束状形式电镜照片

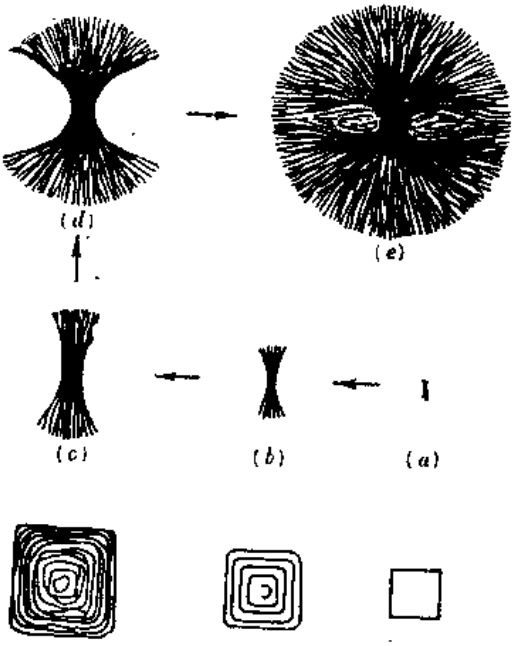



图 2-21　球晶各生长阶段形象示意图
在图 a，b，c 下分别给出其侧视图

在球晶的生长过程中，最为突出的特点是连续发生非结晶学上的小角度分叉，正是靠径向发射生长晶片的这种小角度的分叉，才得以填满球状的空间，并且使条状晶片总是保持与半径方向相平行。在结晶学上，原始晶核的取向通常决定着整个晶体的晶胞取向，与此相反，球晶却是从单一核生长，由径向发射的条状晶片组成的球状多晶聚集体。H. D. Kerth 和 F. J. Jr. Padden 全面的分析了球晶生长的条件，以及所观察到的事实，提出了较好的理论解释。球晶生长的共同条件是含有杂质的粘稠体系，除了高聚物之外，包含杂质的小分子矿物质和有机化合物的熔体也可形成球晶。对于高聚物而言，那些过分短或结构上不规整的链，都起着杂质的作用，生长中的晶片排斥这些杂质。由于体系粘稠，杂质难于扩散开去，使生长界面附近杂质浓集，随即导致两相邻生长晶片的小角度分叉。图 2-22 是这种现象的示意图解。

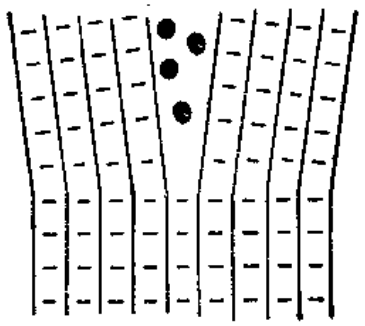


图 2-22　杂质陷入导致晶体生长分叉示意图

随着生成条件的不同，同一种高聚物的球晶可以具有正的、负的或混合的双折射。根据球晶的双折射性质的这种差别，通常分别称它们为正球晶(或正光性球晶)、负球晶（或负光性球晶）或混合球晶。球晶的双折射 $\Delta_s$ 定义为径向折射率 $n_r$ 和切向折射率 $n_t$ 之差

$$\Delta_s = n_r - n_t \tag{2-11}$$

近似假定高聚物非晶区呈各向同性，则球晶的双折射直接取决于沿径向排列的微纤上的晶粒的双折射。高聚物的最大折射率 $\gamma$ 在分子链轴方向，垂直于链轴的另外两个方向的折射率为 $\alpha$ 和 $\beta$ ($\beta>\alpha$)。如果晶粒是双轴的(即 $\beta\neq\alpha\neq\gamma$)，并且假定 $\beta$ 平行径向，则 $\Delta_s$ 既可以是负的，也可以是正的，因为此时 $n_r=\beta$，而链轴绕球晶半径呈旋转对称，$n_t$ 将等于 $\gamma$ 和 $\alpha$ 的平均值，则根据 $\alpha$ 的大小，$n_t$ 可能大于或小于 $n_r$，$\alpha$ 小到它与 $\gamma$ 的平均值小于 $\beta$ 时，$n_r>n_t$，$\Delta_s>0$，这种球晶为正球晶；$\alpha$ 大到它与 $\gamma$ 的平均值大于 $\beta$ 时，$n_r<n_t$，$\Delta_s<0$，这种球晶为负球晶。如果 $\alpha$ 平行于径向，因为 $\alpha$ 小于 $\beta$ 和 $\gamma$（见前述），则球晶的双折射总是负的，此时的球晶总是负球晶。如果晶粒是单轴的（即 $\alpha=\beta<\gamma$），则 $\alpha$ 或 $\beta$ 平行于径向结果都是一样的，$n_r$ 必定小于 $n_t$，$\Delta_s<0$，这种球晶为负球晶。图 2-23 形象地描述正负球晶内的双折射体的取向情况。可见球晶的双折射的正负性决定于晶粒的各向异性和它们在球晶中的取向。

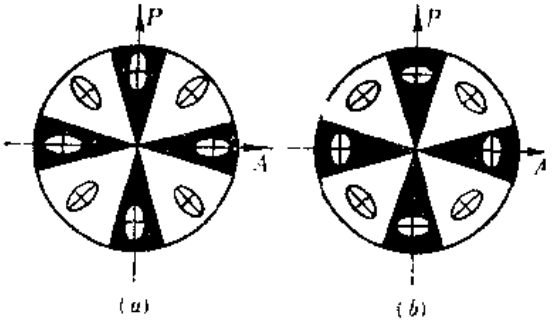



图 2-23　正负球晶内双折射体的取向情况示意图
(a)正球晶　(b)负球晶

实验事实证明，正球晶中晶粒的 $a$ 轴平行于径向，而在负球晶中，晶粒的 $b$ 轴平行于径向，因而 $a$ 轴的折射率 $n_a$ 大于 $b$ 轴的折射率 $n_b$，$n_b$ 和 $n_c$ 的平均值小于 $n_a$，聚乙烯的晶粒是单轴晶体，$n_a=n_b=1.510$，$n_c=1.560$，晶胞 $b$ 轴平行径向 $n_r=n_b=1.510$，而 $n_a$ 和 $n_c$ 的平均值 $n_r<n_t$，$\Delta_s<0$，因而其球晶是负球晶。聚偏二氯乙烯的球晶通常有 $n_r>n_t$，是正球晶，而等规聚丙烯、尼龙 6、尼龙 66 等许多聚合物随条件的改变，同一种聚合物可以形成正、负和混合的不同球晶。

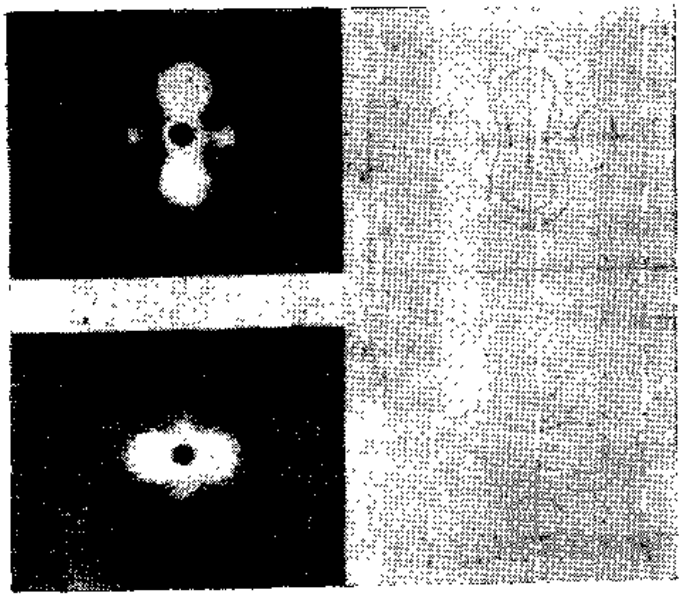


图 2-24　正、负球晶的激光小角散射 $V_v$ 图像
(左) 实验的　(右) 理论的　(上) 负球晶　(下) 正球晶

在球晶的结构研究中，另一种有用的工具是激光小角散射仪(SALS)，其原理见第九章 9.2.3 节。尤其是对于偏光显微镜感到困难的、尺寸在 5 微米以下的小球晶，用激光小角散射法可以方便地获得其大小、形态和内部结构的大量信息。关于球晶中分子链的取向和球晶的双折射正负性，用此法研究特别合适。理论上我们可以分别计算出正负球晶在垂直的偏振入射光的散射和垂直的偏振散射的角分布，得到的理论图像有明显的不同（见图 2-24 右）。因此，从实验摄取

的球晶的 $V_v$ 图(检偏与起偏器的特征方向均取竖直方向时的散射图)照片(见图 2-24 左),我们便可推断出其双折射性质及其中分子链的取向。

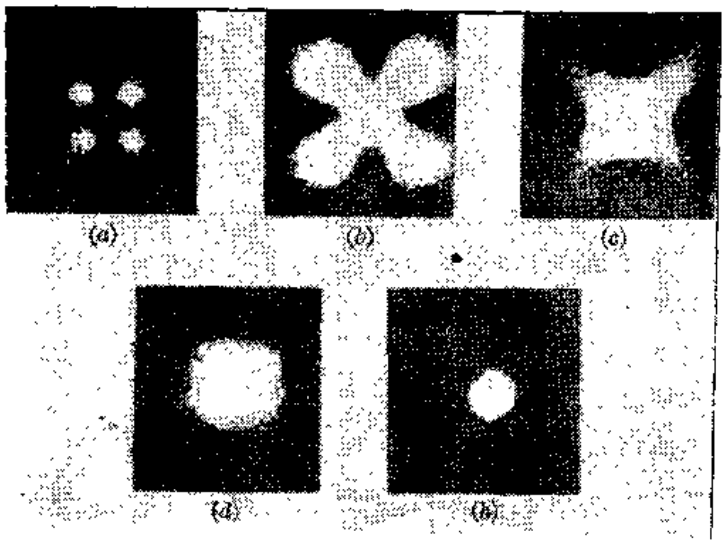



图 2-25 聚乙烯结晶的光散射图像类型

如果用垂直方向的偏振入射光,摄取通过高分子结晶样品后水平方向偏振的散射光的图像,便得到 $H_v$ 图。这一图像形状是片晶的不同聚集结构的反映。实验已从结晶聚乙烯样品得到从典型四叶瓣图像到圆对称图像的 5 类明显不同的图像(见图 2-25)。对图像的理论分析表明,5 种散射图像分别对应于 5 类不同的超分子结构。图像(a)是典型的四叶瓣散射图,中心散射强度为零,表示生长得最好的最理想的球晶;(b)和(c)也属球晶结构,但从(a)到(c)球晶的结构依次退化;图像(d)是稍有方位角依赖性的散射图,表示片晶成棒状或似棒状聚集;而圆对称的图像(h),表示长宽相近的棒或片状,或者片晶彼此不相关的无规聚集的结构状态。一般地说,不同超分子结构的形成,决定于聚合物的分子量、结晶条件(如等温结晶温度或冷却速度)、分子结构和分子量的多分散性等因素。

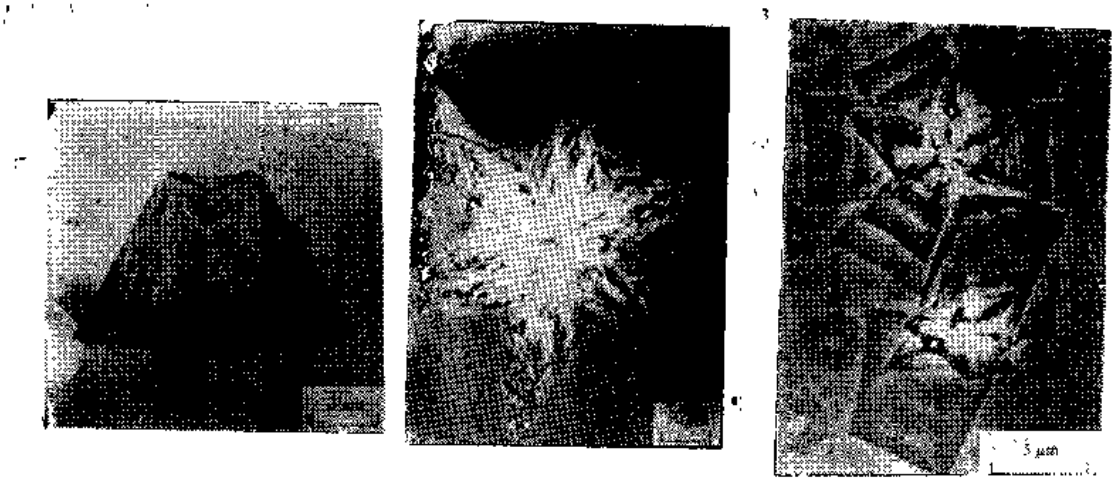
3. 其他结晶形式

树枝状晶 从溶液析出结晶时,当结晶温度较低,或溶液的浓度较大,或分子量过大时,高聚物不再形成单晶,结晶的过渡生长将导致较复杂的结晶形式。在这种条件下,[illegible]分子的扩散成了结晶生长的控制因素,这时,突出的棱角在几何学上将比生长面上邻近的其他点更为有利,能从更大的立体角接受结晶分子,因此棱角处倾向于在其余晶粒前头向前生长变细变尖,从而更增加树枝状生长的倾向,最后形成树枝状晶。图 2-26 是由高分子量聚乙烯生长而成的典型的树枝状晶。如果用硝酸氧化法将树枝状晶内的非晶部分蚀刻掉,仍可以见到厚度规则的片晶结构。在树枝状晶的生长过程中,也重复发生分叉支化,这是在特定方向上择优生长的结果,但它与球晶生长不同,在这里发生的是结晶学上的分支,因而导致规则的形状,同时它也不像球晶那样在所有方向上均匀地生长。



图 2-26 高分子量聚乙烯的树枝状晶

孪晶 孪晶习惯上指在孪生片晶的不同部分具有结晶学上的不同取向的晶胞的一类晶体。已被研究的孪晶大多从溶液中生长。在低分子量的高聚物结晶中特别常见,这可能是因为较有限数目的初始核获得更大的生长变异的余地的缘故。图 2-27 是一组精选的聚乙[illegible]从二甲苯溶液中生长的孪晶照片。这一体系的孪生晶面通常是{110}面,少数例外为{3[illegible]




(a)　　(b)　　(c)

图 2-27　聚乙烯的几种孪晶的照片

面（图 a）。{110} 面重复交叉孪生，可能形成五或六臂的玫瑰花饰型的孪晶，室温下两个不同{110}晶面之间的夹角为 67°30′，6 倍为 405°，超过形成完善平面单层晶片所需要的 360°，因而发展成适度交叠的立体星形（图 b），图 c 则是类似的六臂板条状多重孪晶。图 2-28 是从溶液生长的单斜等规聚丙烯的四角晶，呈交织的麻布状，交叉角约 80°。对单斜等规聚丙烯来说，孪生是常规而不是例外，这种聚合物的形态要更复杂些，图中看到的是最简单的形式，显示出发展初期的孪晶中，交叉重复孪生的晶片，侧面朝上，形成交织麻布状。

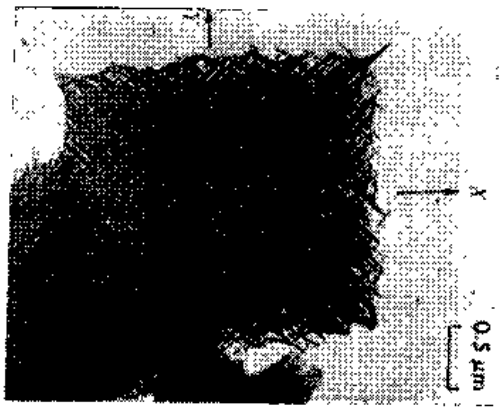



图 2-28　单斜等规聚丙烯的四角晶照片

*伸直链片晶*　这是一种由完全伸展的分子链平行规整排列而成的片状晶体，其晶片厚度比一般从溶液或熔体结晶得到的晶片要大得多，可以与分子链的伸展长度相当，甚至更大。这种伸直链片晶主要形成于极高的压力下聚乙烯进行熔融结晶，或对熔体结晶加压热处理。

B. Wunderlich 等人首先于 1962 年发现聚乙烯在约 500 兆帕斯卡（即 5 千巴）压力下结晶时，形成近 3 微米厚的晶片，这一尺寸同典型的分子链长度相当。这种晶片的密度超过 0.99 克/厘米$^3$，接近于理想晶体的数值。图 2-29a 是聚乙烯伸直链片晶的电镜照片，结晶条件 226℃，480 兆帕斯卡，8 小时，所得结晶熔点为 140.1℃，，结晶度为 97%，密度为 0.9938 克/厘米$^3$，伸直链晶片厚度达 3 微米。在更高的结晶温度和压力下，结晶更长时间，晶片可以生长到很厚，甚至是单个分子链长度的许多倍。例如分子量为 $5.0\times10^4$ 的聚乙烯，在 237℃、480 兆帕斯卡压力下结晶 200 小时，晶片厚度可达 40 微米，其中 20% 的晶片厚度超过 10 微米，而分子伸展链长超过 10 微米的只有 1.2%。

除了聚乙烯外，聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氯乙烯和尼龙等也可在高压下结晶时形成伸直链片晶。另外，常压下低分子量的聚乙烯熔融结晶也可能生长伸直链片晶（见图 2-29b），例如分子量为 $1.2\times10^4$ 的聚乙烯级分在真空中 128℃ 下结晶，其破裂表面上看到了厚度约为 0.1 微米的（接近于分子链完全伸展的长度）类似的晶片。



图 2-29 a　高温高压下得到的聚乙烯伸直链片晶



图 2-29 b　低分子量聚乙烯熔体结晶中的伸直链片晶

D. C. Bassett 等研究了高压下聚乙烯伸直链片晶的生长过程及其熔融性质，于1974年发现在300兆帕斯卡附近，聚乙烯的结晶行为出现了不连续性，压力更高时，形成了一个高压无序相，其中分子链成棒状六方密堆砌，但是链轴方向的有序周期性重复消失，由于旁式键的出现，破坏了全反式伸展链构象，使比体积增加。正是经过这一个过渡相，分子链充分伸展，使随后形成的正交晶获得特别大的晶片厚度。

伸直链片晶的厚度不再随一般的热处理条件而改变，熔点高于其他结晶形态，接近厚度趋于无穷大时的熔点，因而被认为是热力学上最稳定的一种高聚物聚集态结构。

**纤维状晶和串晶**　当存在流动场时，高分子链的构象发生畸变，成为伸展的形式，并沿流动的方向平行排列，在适当的条件下，可发生成核结晶，形成纤维状晶。因此纤维状晶也由完全伸展的分子链组成，其长度可以不受分子链的平均长度的限制。电子衍射实验证实，分子链的取向是平行于纤维轴的。

在搅动的溶液中，结晶将发生在较高的温度。对于熟悉的聚乙烯二甲苯稀溶液体系，无扰动时结晶的上限温度约为92℃，到约97℃时结晶将被溶解，微晶核到约105℃也将被破坏，然而激烈搅拌下溶液中生长纤维状晶将发生在约105℃，适当的特殊流动场中成核作用可在高到130℃下发生。例如 A. J. Pennings 1977年报道，0.5% 的聚乙烯二甲苯溶液在两同心圆筒间，内筒以60转/分旋转，在114℃下可以1米/分的速度连续生长纤维状晶，这样得到的纤维有极好的强度。图2-30是所得到的光滑微纤的照片。当温度较低时，如在107℃，在纤维状晶的表面上将外延生长许多片状附晶，形成一种类似于串珠式结构的特殊结晶形态。图2-31a是5%聚乙烯二甲苯溶液在搅拌速度为510转/分，104.5℃下得到的串晶的电镜照片。研究表明，片状附晶与纤维状晶脊纤维具有共同的链轴取向。一般作为脊纤维的纤维状晶的直径约为30纳米，而附生片晶的大小通常不大于1微米。图2-31b描绘了其内部结构情况。

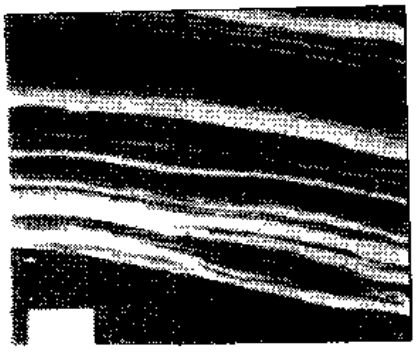


图 2-30　聚乙烯的纤维状晶电镜照片

这种流动诱发结晶或应变诱发结晶，由于与生产实际中高聚物的结晶过程更为接近，具有很大的技术重要性。

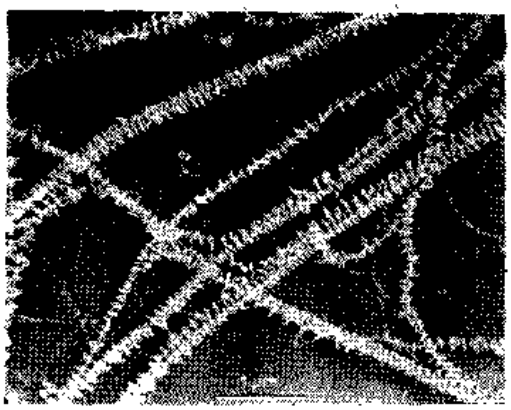


图 2-31 a　聚乙烯的串晶的电镜照片



图 2-31 b　串晶的结构示意图

### 2.2.2　高分子在结晶中的构象和晶胞[8-11]

通过对高聚物结晶形态的介绍，我们讨论了在各种结晶形态中高分子链的取向，了解到柔顺的高分子长链，为了排入晶格，一般只能采取比较伸展的构象，彼此平行排列，才能在结晶中作规整的密堆砌。现在让我们进一步讨论高分子在结晶中所采取的具体构象。

在结晶固体中测定高分子的构象的主要方法是 X 射线衍射和电子衍射。特别是 X 射线衍射法，已经测定了许多高聚物所生成的各种晶型的晶胞参数，为揭示高分子在结晶中的构象提供了大量的基础数据。

结晶中高分子的构象是由分子内和分子间两方面因素决定的。分子间力会影响分子间的构象和链与链之间的堆砌密度，特别是分子间作用能较大时，如含分子间氢键的聚酰胺等，分子间力是重要的。但是除此之外，对大多数高聚物来说，分子间力对链构象的影响是有限的，时常可以忽略不计，单考虑分子内的因素，也能对链构象进行成功的计算。从分子内的因素来看，孤立分子链所采取的构象应是等同规则许可的能量最小的构象，即这种构象必须满足排入晶格的要求，能使链上的结构单元处在几何晶轴的等同位置上，在这一前提下，优先选择位能最低的构象。根据这些要求，便可对结晶中高分子的构象进行推算。

聚乙烯链的全反式构象呈平面锯齿形（见图 2-32），是其位能最低的构象形式。按照碳—碳键长为 0.154 纳米和键角为 109.5° 计算，一个碳—碳键在链轴方向上投影的两倍，即一个单体单元的长度为 0.252 纳米，这个距离就是结构中两个靠得最近的非近邻氢原子的距离，比氢原子的范德华半径 0.12 纳米的两倍大，因而在位能上是合理的。此值与实测的表示晶胞中分子链轴方向等同周期的 c 值

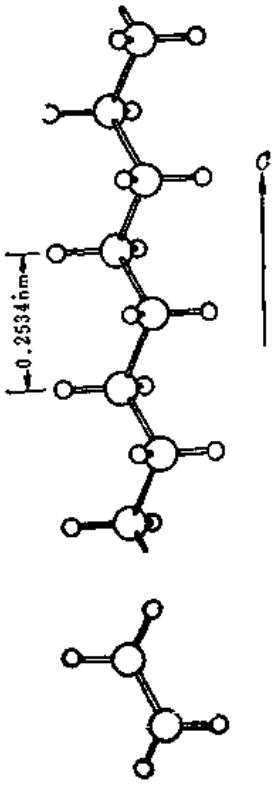



图 2-32　结晶中聚乙烯的链构象

0.2534 纳米非常接近，可见聚乙烯分子在晶体中正是采取这种构象的。

聚四氟乙烯，相当于聚乙烯分子上的全部氢原子均被氟原子取代，由于氟原子的范德华半径比氢原子大，达 0.14 纳米，其二倍 0.28 纳米已大于上面算出的平面锯齿形碳一碳链构象中的等同周期 0.252 纳米，因而仍然采取这种构象已不合适，实测结果表明，聚四氟乙烯在结晶中当温度低于 19℃时，呈现一种扭转的构象，稍稍偏离全反式平面构象，旋转角从 0° 增加到 14°，以减少非近邻氟原子间的相互作用，整个分子呈轻微的螺旋形构象 $H13_6$，即在一个等同周期 (1.69 纳米)中，含有 13 个重复单元($CF_2$)，转了 6 圈。这样的链构象与聚乙烯不同，已接近圆柱形 (见图 2-33)。约 19℃ 时，聚四氟乙烯发生晶型转变，高于这一温度链构象变成 $H15_7$ 螺旋构象，等同周期 1.95 纳米，旋转角 12°。

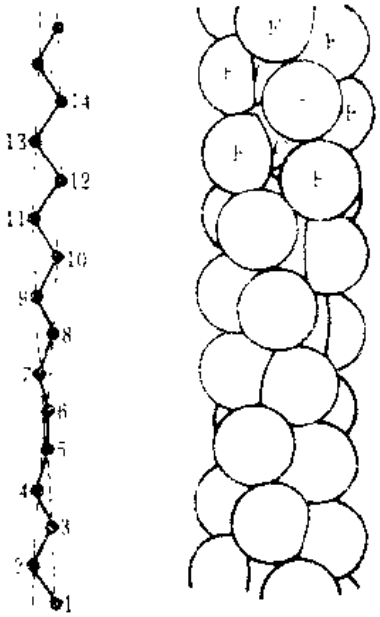



图 2-33　聚四氟乙烯的链构象

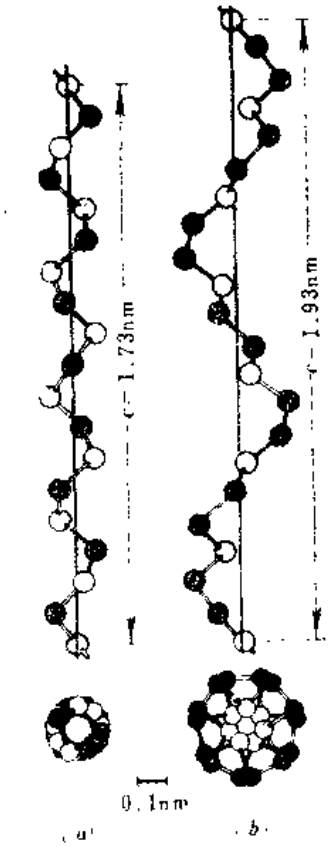



图 2-34　a　聚甲醛的链构象
　　b　聚氧化乙烯的链构象

聚甲醛的分子链主链上引进了氧原子，与全碳链不同，其旁式构象能量比反式更低，其中 COC 键角是 112°，而 OCO 键角是 111°，形成等同周期为 1.73 纳米的 …gg… 系列的 $H9_5$ 螺旋构象 (见图 2-34a)。而聚氧化乙烯则形成等同周期为 1.93 纳米的 …ttg ttg… 系列的 $H7_2$ 螺旋构象，结果使其链直径比聚甲醛链要大得多。

等规聚 α- 烯烃的分子链，由于取代基的空间位阻，全反式构象的能量一般比反式旁式交替出现的构象来得高，因而这类聚合物的分子链在晶体中通常采取包含交替出现的反式旁式构象序列的螺旋形构象。其中取向基位阻较小的聚丙烯、聚 1- 丁烯、聚 5- 甲基 -1- 已烯、聚甲基乙烯基醚、聚异丁基乙烯基醚和聚苯乙烯等的等规聚合物采取 $H3_1$ 螺旋构象

(见图 2-35 a)。取代基位阻增大时，螺旋扩张，因而聚 4- 甲基 -1- 戊烯和聚 4- 甲基 -1- 己烯取 $H7_2$ 螺旋构象 (见图 2-35 b)，而聚 3- 甲基 -1- 丁烯、聚邻甲基苯乙烯和聚萘基乙烯等取 $H4_1$ 螺旋构象 (见图 2-35 c, d)。

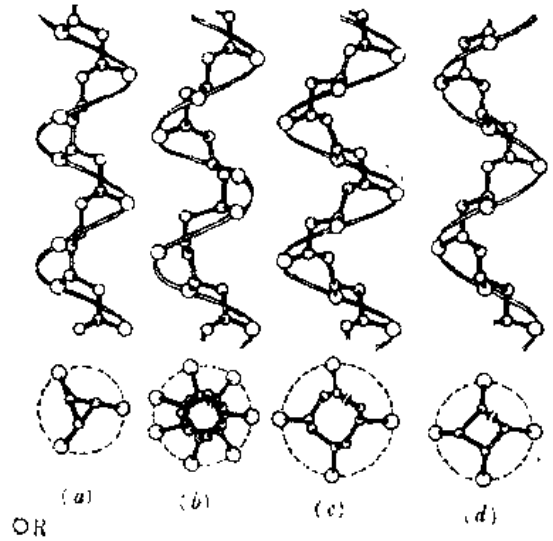
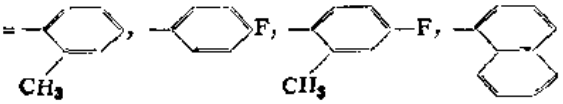



图 2-35 带各种侧基的等规聚合物的螺旋形构象

(a) $H3_1$, R = $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-CH{=}CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)_2$, $-OCH_3$, $-OCH_2CH(CH_3)_2$

(b) $H7_2$, R = $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$

(c) $H4_1$, R = $-CH(CH_3)_2$, $-C_2H_5$

(d) $H4_1$, R = 

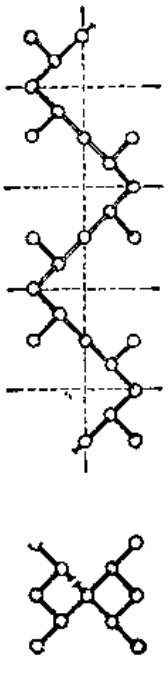


图 2-36 间规聚丙烯的螺旋构象

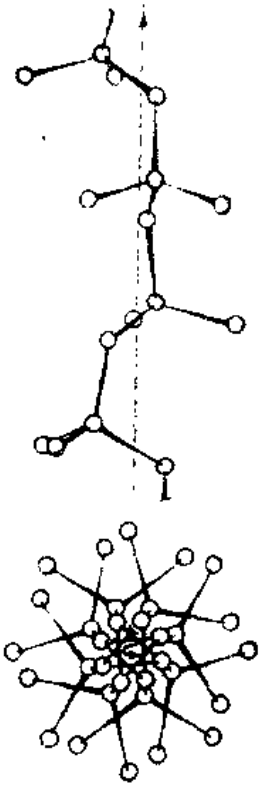


图 2-37 聚异丁烯在拉伸纤维中的构象

间规聚α烯烃的分子链取全反式构象时，取代基间的距离较远，因而是其位能最低的构象，如聚丙烯腈和聚氯乙烯的间规聚合物成平面锯齿形构象结晶，间规聚丙烯除了形成这种构象外，有时也形成一种 …tt-gg-tt… 系列的 $H4_2$ 螺旋构象（图 2-36）。

聚乙烯醇的取代基 —OH 能形成分子内氢键，因而与聚α烯烃不同，等规聚乙烯醇不形成螺旋构象，而形成全反式构象；而间规聚乙烯醇不是平面锯齿形链，却是螺旋形链。

聚异丁烯有两个甲基取代基，因为它们的空间位阻，排除了形成全反式平面锯齿形构象的可能性，按 X 射线衍射数据和能量推算，它可能取 $H8_3$ 螺旋构象（见图 2-37）。

聚丁二烯有四种规整的构型异构体，都可以结晶。反式 1，4- 聚丁二烯、顺式 1,4- 聚丁二烯和间规 1,2- 聚丁二烯都取主链接近平面锯齿形的全反式构象，而等规 1,2- 聚丁二烯取 $H3_1$ 螺旋形构象（见图 2-38）。

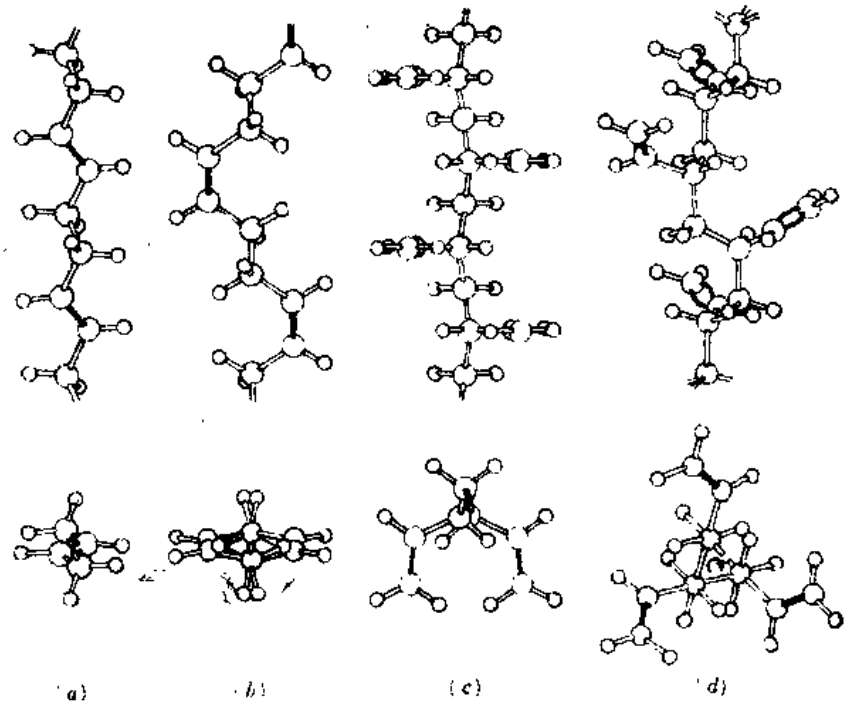



图 2-38　聚丁二烯四种异构体在结晶中的链构象
(a)反式1,4，(b)顺式1,4，(c)间规1,2，(d)等规1,2

聚酰胺的链构象受到分子间氢键的强烈影响，结果成平面锯齿形的分子链靠分子间氢键联系平行排列成片状结构。尼龙 66 的分子链平行的排列（↑ ↑ ↑ ↑），建立分子间氢键（见图 2-39 a），但尼龙 6 则不同，其分子链是有方向性的，只有取反平行的排列（↑ ↓ ↑ ↓）时，才能建立全部分子间氢键（见图 2-39 b）。

不管是取平面锯齿形构象的分子链，还是取螺旋形构象的分子链，它们在结晶中作规整密堆积时，都只能采取使其主链的中心轴互相平行的方式排列。与主链中心轴平行的方向就是晶胞的主轴，通常约定为 c 方向。显然，在这个方向上，原子间有化学键合，而在空间的其他两个方向，则只有分子间力。在分子间力作用下，分子链将互相靠近到链外原子或取代基之间接近范德华距离为度。这就产生了各向异性，因而在合成高聚物的晶体中，不出现立方晶格，其他六种晶格（六方、四方、三方、正交、单斜和三斜）则都存在。

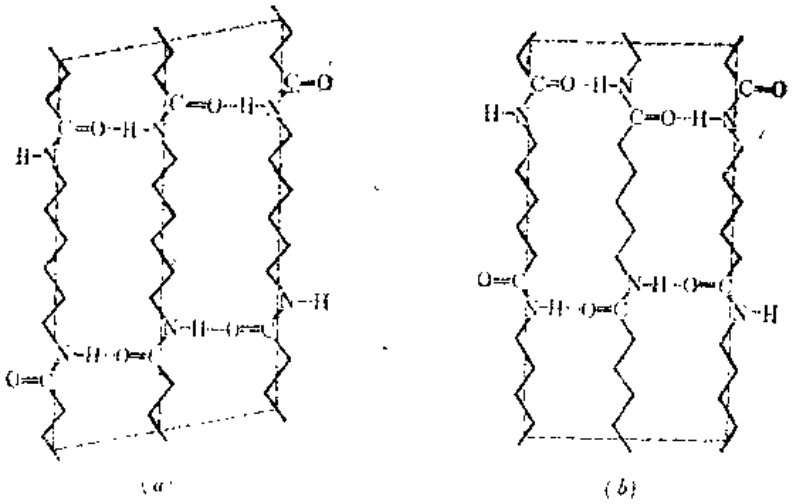


图 2-39　聚酰胺的链构象

(a)尼龙 66，(b)尼龙 6

形成哪一种晶格，视链的结构和结晶形成的条件而定。自然，结构不同的链将组成不同的晶格。例如聚乙烯的晶胞属正交晶系(图 2-40)，晶胞三边长 $a=0.736$ 纳米，$b=0.492$ 纳米，$c=0.2534$ 纳米；全同聚丙烯的晶胞（$\alpha$ 型）属单斜晶系（图 2-41），$a=0.665$ 纳米，$b=2.096$ 纳米，$c=0.650$ 纳米；$\beta=99°20'$；聚碳酸酯虽然链结构比聚乙烯复杂得多，主链上有苯环，但结晶时分子链也完全伸展成大锯齿形构象(图 2-42 $a$)，规整排列成单斜晶系（图 2-42 b），$a=1.23$ 纳米，$b=1.01$ 纳米，$c=2.08$ 纳米；聚对苯二甲酸乙二酯的主链上也有苯环，结晶时分子链也完全伸展成锯齿形构象，但其晶胞属三斜晶系（见图 2-43)；其他如聚甲醛的晶胞属三方晶系，聚 4- 甲基 -1- 戊烯的晶胞属四方晶系等等(见表2-4)。

由于结晶条件的变化，引起分子链构象的变化或者链堆积方式的改变，则一种高聚物可以形成几种不同的晶型，例如聚乙烯的稳定晶型是正交晶型，拉伸时则可形成三斜或单斜晶型；全同聚丙烯在不同结晶温度下，由同一种链构象 $3_1$ 螺旋，可按不同方式堆砌而形成三种不同的晶型；而全同聚丁烯 -1 则以不同的链螺旋体形成三种不同的晶型（见表 2-5)。这种现象称为高聚物的同质多晶现象。

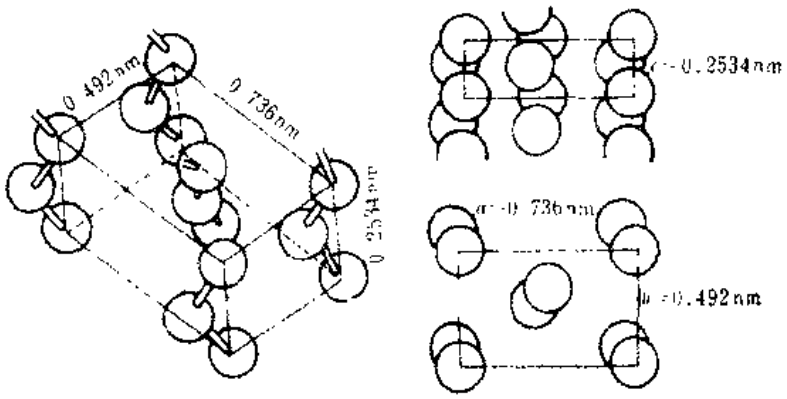



图 2-40　聚乙烯的晶胞结构

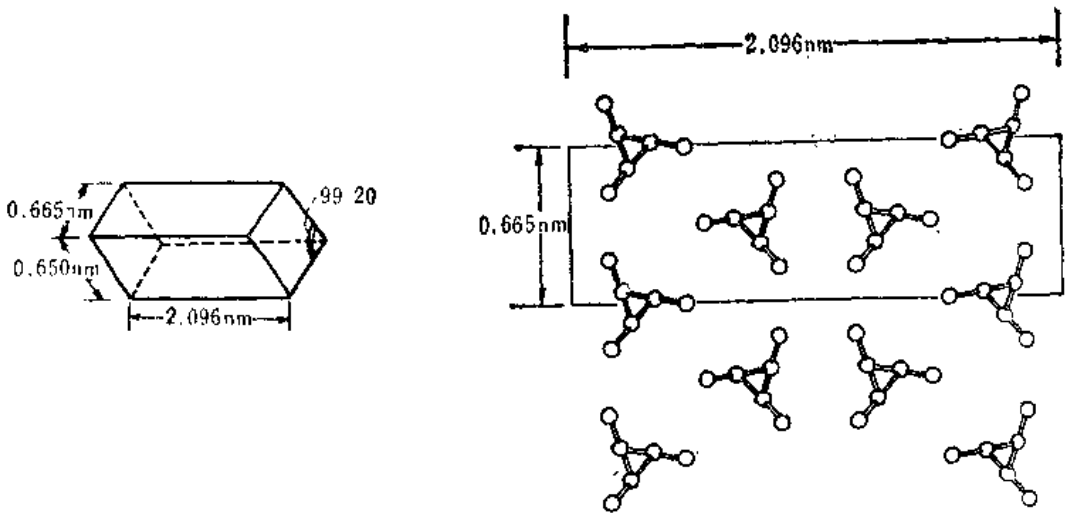



图 2-41　聚丙烯的晶胞结构（$\alpha$ 型）

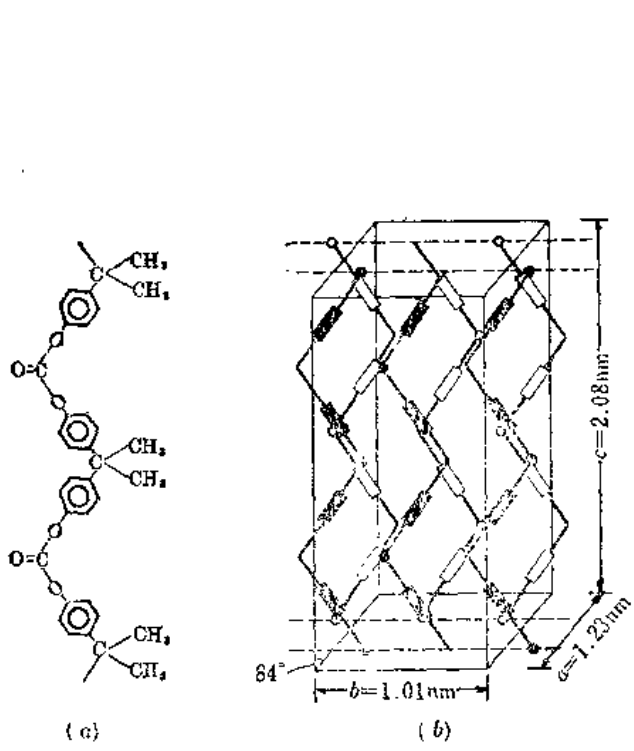



图 2-42　聚碳酸酯的晶胞结构；
a——链构象，b——链排列；二，$-C_6H_4$；$>O$，$CO_3$；<，$-C_3H_6$；空心的是后排的链，实心的是前排的链

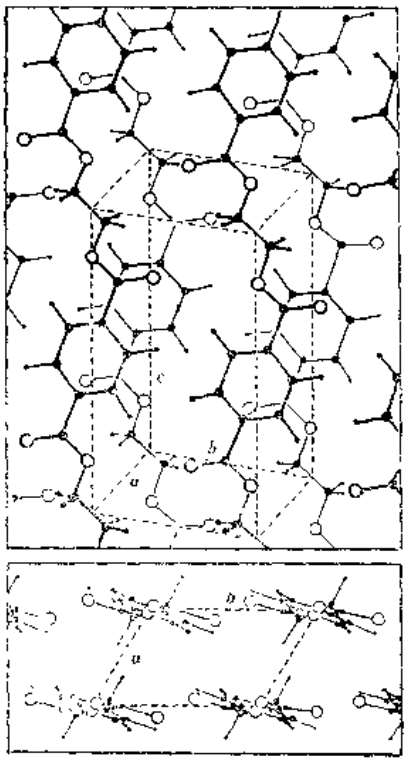


图 2-43　聚对苯二甲酸乙二酯的晶胞结构

在天然高分子中，许多球状蛋白质，能从水溶液中结晶出来，形成分子晶体。它不仅有规则的外形，而且具有相应的热力学性质，是热力学晶相；但是X射线结构分析表明它在小范围内却是无序的。然而在用重金属扩散后，可以利用重金属给出的X射线散射，测量这种晶体的三维结构，得到的重复周期比低分子晶体大得多，而与链球的尺寸同数量级

表 2-4 若干高聚物的结晶数据 (1 埃 = 0.1 纳米)

| 高聚物 | 晶系 | 晶胞参数 a(埃) | b(埃) | c(埃) | 交角 | N | 链构象 | 结晶密度 (克/厘米³) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 聚乙烯 | 正交 | 7.36 | 4.92 | 2.534 | | 2 | PZ | 1.00 |
| 聚四氟乙烯(<19℃) | 准六方 | 5.59 | 5.59 | 16.88 | $\gamma = 119.3°$ | 1 | $H13_6$ | 2.35 |
| (>19℃) | 三方 | 5.66 | 5.66 | 19.50 | | 1 | $H15_7$ | 2.30 |
| 聚三氟氯乙烯 | 准六方 | 6.438 | 6.438 | 41.5 | | 1 | $H16.8_1$ | 2.10 |
| 聚丙烯(全同) | 单斜 | 6.65 | 20.96 | 6.50 | $\beta = 99°20'$ | 4 | $H2_1$ | 0.935 |
| 聚丙烯(间同) | 正交 | 14.50 | 5.60 | 7.40 | | 2 | $H4_1$ | 0.93 |
| 聚 1-丁烯(全同) | 三方 | 17.7 | 17.7 | 6.50 | | 6 | $H3_1$ | 0.95 |
| 聚 1-戊烯(全同) | 单斜 | 11.35 | 20.85 | 6.49 | $\beta = 99.6°$ | 4 | $H3_1$ | 0.923 |
| 聚 3-甲基-1-丁烯(全同) | 单斜 | 9.55 | 17.08 | 6.84 | $\gamma = 116°30'$ | 2 | $H4_1$ | 0.93 |
| 聚 4-甲基-1-戊烯(全同) | 四方 | 18.63 | 18.63 | 13.85 | | 4 | $H7_2$ | 0.812 |
| 乙烯基环已烷(全同) | 四方 | 21.99 | 21.99 | 6.43 | | 4 | $H4_1$ | 0.94 |
| 聚苯乙烯(全同) | 三方 | 21.90 | 21.90 | 6.65 | | 6 | $H3_1$ | 1.13 |
| 聚氯乙烯 | 正交 | 10.6 | 5.4 | 5.1 | | 2 | PZ | 1.42 |
| 聚乙烯醇 | 单斜 | 7.81 | 2.25* | 5.51 | $\beta = 91.7°$ | 2 | PZ | 1.35 |
| 聚氟乙烯 | 正交 | 8.57 | 4.95 | 2.52 | | 2 | PZ | 1.430 |
| 聚异丁烯 | 正交 | 6.88 | 11.91 | 18.60 | | 2 | $HP_3$ | 0.972 |
| 聚偏二氯乙烯 | 单斜 | 6.71 | 4.68* | 12.51 | $\beta = 123°$ | 2 | $H2_1$ | 1.9[illegible] |
| 聚偏二氟乙烯 | 正交 | 8.58 | 4.91 | 2.56 | | 2 | ~PZ | 1.973 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯(全同) | 正交 | 20.98 | 12.06 | 10.40 | | 4 | $DH10_1$ | 1.26 |
| 1,4-反式聚丁二烯 | 单斜 | 8.63 | 9.11 | 4.83 | $\beta = 114°$ | 4 | Z | 1.01 |
| 1,4-顺式聚丁二烯 | 单斜 | 4.60 | 9.50 | 8.60 | $\beta = 109°$ | 2 | Z | 1.01 |
| 1,2-聚丁二烯(全同) | 三方 | 17.3 | 17.3 | 6.50 | | 6 | $H3_1$ | 0.96 |
| 1,2-聚丁二烯(间同) | 正交 | 10.98 | 6.60 | 5.14 | | 2 | ~PZ | 0.961 |
| 1,4-反式聚异戊二烯 | 单斜 | 7.98 | 6.29 | 8.77 | $\beta = 102.0°$ | 2 | Z | 1.05 |
| 1,4-顺式聚异戊二烯 | 单斜 | 12.46 | 8.89 | 8.10 | $\beta = 92°$ | 4 | Z | 1.02 |
| 聚甲醛 | 三方 | 4.47 | 4.47 | 17.39 | | 1 | $HP_5$ | 1.49 |
| 聚氧化乙烯 | 单斜 | 8.05 | 13.04 | 19.48 | $\beta = 125.4°$ | 4 | $H7_2$ | 1.228 |
| 聚氧化丙烯 | 正交 | 9.23 | 4.82 | 7.21 | | 2 | $H2_1$ | 1.29 |
| 聚四氢呋喃 | 单斜 | 5.59 | 8.90 | 12.07 | $\beta = 134.2°$ | 2 | PZ | 1.11 |
| 聚乙醛 | 四方 | 14.63 | 14.63 | 4.79 | | 4 | $H4_1$ | 1.14 |
| 聚丙醛 | 四方 | 17.50 | 17.50 | 4.8 | | 4 | $H4_1$ | 1.05 |
| 聚正丁醛 | 四方 | 20.01 | 20.01 | 4.78 | | 4 | $H4_1$ | 0.997 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 | 三斜 | 4.56 | 5.94 | 10.75 | $\alpha = 98.5°\beta = 118°, \gamma = 11°$ | 1 | ~PZ | 1.[illegible] |
| 聚对苯二甲酸丙二酯 | 三斜 | 4.58 | 6.22 | 18.12 | $\alpha = 96.90°\beta = 89.4°, \gamma = 110.8°$ | 1 | — | 1.43 |
| 聚对苯二甲酸丁二酯 | 三斜 | 4.83 | 5.94 | 11.59 | $\alpha = 99.7°\beta = 115.2°, \gamma = 11°$ | 1 | Z | 1.40 |
| 尼龙 3 | 三斜 | 9.3 | 8.7 | 4.8 | $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 60°$ | 4 | PZ | 1.[illegible] |
| 尼龙 4 | 单斜 | 9.29 | 12.24* | 7.97 | $\beta = 114.5°$ | 4 | PZ | [illegible] |
| 尼龙 5 | 三斜 | 9.5 | 5.6 | 7.5 | $\alpha = 48°, \beta = 90°, \gamma = 67°$ | 2 | PZ | 1.[illegible] |
| 尼龙 6 | 单斜 | 9.56 | 17.2* | 8.01 | $\beta = 67.5°$ | 4 | PZ | 1.[illegible] |
| 尼龙 7 | 三斜 | 9.8 | 10.0 | 9.8 | $\alpha = 56°, \beta = 90°, \gamma = 69°$ | 4 | PZ | 1.[illegible] |
| 尼龙 8 | 单斜 | 9.8 | 22.4* | 8.3 | $\beta = 65°$ | 4 | PZ | 1.[illegible] |
| 尼龙 9 | 三斜 | 9.7 | 9.7 | 12.6 | $\alpha = 64°, \beta = 90°, \gamma = 67°$ | 4 | PZ | 1.[illegible] |
| 尼龙 11 | 三斜 | 9.5 | 10.0 | 15.0 | $\alpha = 60°, \beta = 90°, \gamma = 67°$ | 4 | PZ | 1.09 |
| 尼龙 66 | 三斜 | 4.9 | 5.4 | 17.2 | $\alpha = 48.5°, \beta = 77°, \gamma = 63.5°$ | 1 | PZ | 1.21 |
| 尼龙 610 | 三斜 | 4.95 | 5.4 | 22.4 | $\alpha = 49°, \beta = 76.5°, \gamma = 63.5°$ | 1 | PZ | 1.[illegible] |
| 聚碳酸酯 | 单斜 | 12.3 | 10.1 | 20.8 | $\beta = 84°$ | 4 | Z | 1.[illegible] |

说明：1. * 指示纤维轴（即链轴）方向的重复周期。

2. N 表示晶胞中所含的链数。

3. 链构象一栏中，PZ 表示平面锯齿形，Z 表示锯齿形，~PZ 表示接近平面锯齿形，H 表示螺旋形，DH 表示双螺旋，随后在指数 U₁ 表示 t 圈螺旋中含有 U 个重复单元。

表 2-5 两种高聚物的同质多晶数据（1 埃 = 0.1 纳米）

| 高聚物 | | 单体单元数/晶胞 | 晶胞尺寸 a×b×c（埃） | 链构象 | 晶系 |
|---|---|---|---|---|---|
| 全同聚丙烯 | （α型） | 12 | 6.65×20.96×6.50 | $H3_1$ | 单斜 |
| | （β型） | 27 | 19.08×19.08×6.49 | $H3_1$ | 六方 |
| | （γ型） | 3 | 6.38×6.38×6.33 | $H3_1$ | 三方 |
| 全同聚丁烯-1 | （1型） | 18 | 17.69×17.69×6.50 | $H3_1$ | 三方 |
| | （2型） | 44 | 14.85×14.85×20.6 | $H11_3$ | 四方 |
| | （3型） | ? | 12.49×8.96×? | ? | 正交 |

（见表 2-6），说明在这种晶体中，蛋白质分子是各自蜷曲成球的。由于天然蛋白质分子量的均一性，使链球具有相当一致的尺寸，能够规整堆砌成大范围有序的分子晶体，因而在一个晶胞中可能含有若干个分子。

表 2-6 几种结晶蛋白质的晶胞参数（1 埃 = 0.1 纳米）

| 蛋白质 | 晶胞参数 | | 晶胞中的分子数 | | 分子量 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | a×b×c（埃） | β（度） | 可能* | 设想 | X 射线法 | 其他方法 |
| 伴刃角素 | 74.7×74.7×30.6 | — | 9n | 18 | 6,200 | 5,733 |
| 核糖核酸酶 | 36.6×40.5×52.3 | 90° | 4n | 4 | 13,700 | 13,683 |
| 溶菌酶 | 72.2×71.2×31.4 | 90° | 4n | 8 | 13,900 | 14,000 |
| β-乳球蛋白 | 69.3×70.4×156.5 | 90° | 4n | 16 | 17,700 | 17,500 |
| 人血清蛋白 | 178× 54 ×166 | 90° | 4n | 8 | 65,200 | 65,000 |
| 人血红蛋白 | 53.7×53.7×193.5 | 90° | 4n | — | — | — |
| 马血红蛋白 | 109×63.2×54.4 | 111° | 4n | 4 | 33,350 | 33,500 |

* n = 1, 2, 3, …

不难想象，由于高分子的长链结构特点，链上的原子有共价键联结，结晶时链段并不能充分自由运动，必定妨碍规整地堆砌排列，因而在其晶体内部往往含有比低分子结晶更多的晶格缺陷，典型的高分子物质的晶格缺陷可以由端基、链扭结、链扭转造成的局部构象错误、链上局部键长键角改变和链的位移等引起，结果使高聚物的晶体结构中时常含有许多歪斜的晶格结构。在结晶缺陷严重影响晶体的完善程度时，便导致出现所谓准晶结构，甚至于成为非晶区。

## 第三节 高分子的聚集态结构模型[15-16]

### 2.3.1 高聚物的晶态结构模型[10,14]

随着人们对高聚物结晶的认识的逐渐深入，在已有实验事实的基础上，提出了各种各样的模型，企图解释观察到的各种实验现象，进而探讨结晶结构与高聚物性能之间的关系。由于历史条件的限制，各种模型难免带有或多或少的片面性，不同观点之间的争论仍在进行，尚无定论。下面我们将尽可能客观地介绍几种主要的模型。

缨状微束模型 这个模型是在本世纪 40 年代提出的。当时，用 X 射线研究了许多结晶性高聚物的结果，打破了以往关于高分子无规线团杂乱无章的聚集态概念，证明不完善

的结晶结构的存在。模型从结晶高聚物X射线图上衍射花样和弥散环同时出现以及测得晶区尺寸远小于分子链长度等主要实验事实出发，认为结晶高聚物中，晶区与非晶区互相穿插，同时存在，在晶区中，分子链互相平行排列形成规整的结构，但晶区尺寸很小，一根分子链可以同时穿过几个晶区和非晶区，晶区在通常情况下是无规取向的；而在非晶区中，分子链的堆砌是完全无序的。这个模型有时也被称为两相模型（图2-44）。这个模型解释了X射线衍射和许多其他实验观察的结果，例如高聚物的宏观密度比晶胞的密度小，是由于晶区与非晶区的共存；高聚物拉伸后，X射线衍射图上出现圆弧形，是由于微晶的取向；结晶高聚物熔融时有一定大小的熔限，是由于微晶的大小的不同；拉伸聚合物的光学双折射现象，是因为非晶区中分子链取向的结果；对于化学反应和物理作用的不均匀性，是因为非晶区比晶区有比较大的可渗入性等等。因此，在当时，缨状微束模型被广泛接受，并沿用了很长时间。

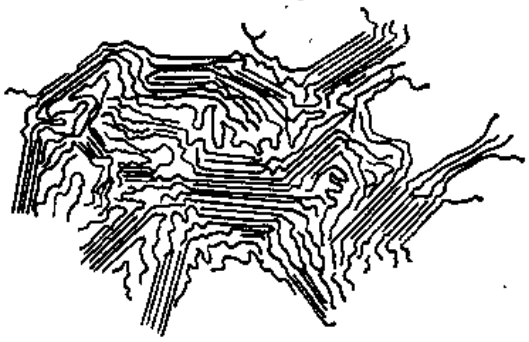


图2-44 结晶高聚物的缨状微束模型

折叠链模型 用X射线衍射法研究晶体结构只能观察到几纳米范围内分子有序排列的情况，即只能确定高分子链局部的相互排列情况，不能观察到整个晶体的结构，使人们认识高分子的聚集态结构受到了外部的局限性。50年代以后，随着科学技术的发展，广泛应用电子显微镜来研究高聚物聚集态结构，可以直接观察到几十微米范围内的晶体结构，为进一步深入认识高聚物的聚集态结构打开了广阔的视野。正是借助电镜这一强有力的工具，许多科学家第一次清晰地看到了精心培养的高聚物单晶的异常规整的外形。A. Keller 于1957年从二甲苯的稀溶液中得到大于50微米的菱形片状聚乙烯单晶，并从电镜照片上的投影长度，测得单晶薄片的厚度约为10纳米而且厚度与高聚物的分子量无关。同时单晶的电子衍射图证明，伸展的分子链（c轴）是垂直于单晶薄片而取向的。然而由高聚物的分子量推算，伸展的分子链的长度在$10^2$—$10^3$纳米以上，就是说，晶片厚度尺寸比整个分子链的长度尺寸要小得多。为了合理地解释以上实验事实，Keller 提出了折叠链结构模型。

折叠链模型认为，伸展的分子链倾向于相互聚集在一起形成链束，电镜下观察到这种链束比分子链长得多，说明它是由许多分子链组成的。分子链可以顺序排列，让末端处在不同的位置上，当分子链结构很规整而链束足够长时，链束的性质就和高聚物的分子量及其多分散性无关了。分子链规整排列的链束，构成高聚物结晶的基本结构单元（自然，链结构不规整的高分子链，不能形成规整排列的链束，因而也不能结晶）。这种规整的结晶链束细而长，表面能很大，不稳定，会自发地折叠成带状结构。虽然折叠部位的规整排列被破坏，但是“带”具有较小的表面，节省了表面能，在热力学上仍然是有利的。进一步减少表面能，结晶链束应在已形成的晶核表面上折叠生长，最终形成规则的单层片晶（见图2-45 a）。这就是片晶生长的过程，结果，片晶中的高分子链的方向总是垂直于晶片平面的。另一种说法认为，链折叠是直接由单根分子链（而不是链束）进行的。

按照折叠链模型，分子链在单晶生长而上规则折叠的一个重要结果是晶体将被分成若干扇区（见图2-45 b），这种扇形化作用是聚合物单晶独有的特征，在其他任何一般的单晶中，如图2-45c 中的石腊烃单晶，其各部分的结构都是一样的，但是在高聚物单晶中，

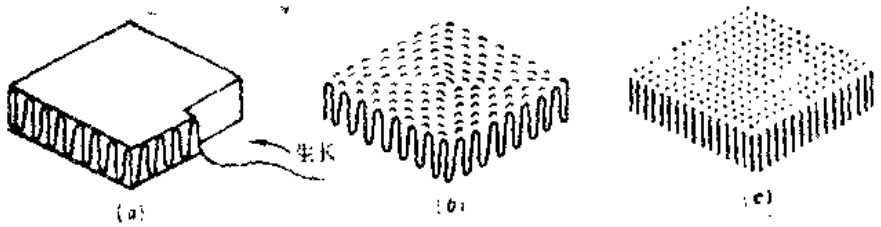



图 2-45

a 折叠链片晶的生长，b 折叠链片晶的扇形化作用，c 短链石腊烃的片晶

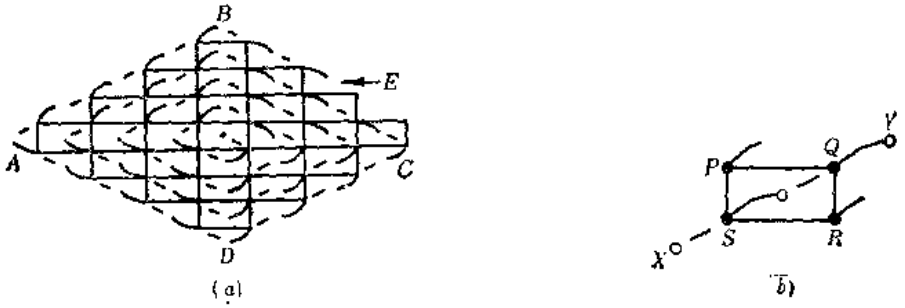



图 2-46 折叠与晶胞和生长面的关系图

a 生长面 ABCD，生长链在 E 处

b 链 XY 折叠穿过聚乙烯晶胞 PQRS

不同扇区中折叠链的方向是不同的，更仔细的分析还可以看到，聚乙烯晶胞四角上的四根链是自下向上的，而中心的链是自上向下的（见图 2-46）。扇形化的结果，聚乙烯的菱形单晶被分成 4 个等价的扇区，生长面都是 {110} 面，而生成截顶菱形片晶时，则除了上述四个扇区外，又增加了两个小扇区，其生长面为 {100} 面（见图 2-47）。

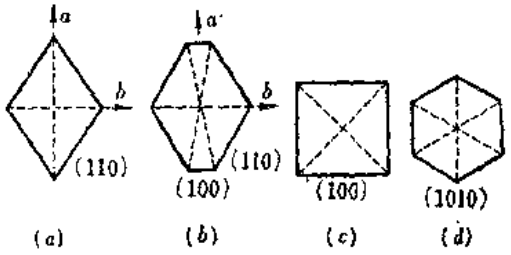



图 2-47 片状单晶扇形化示意图

a,b 聚乙烯，c 聚4-甲基-1-戊烯 d 聚甲醛

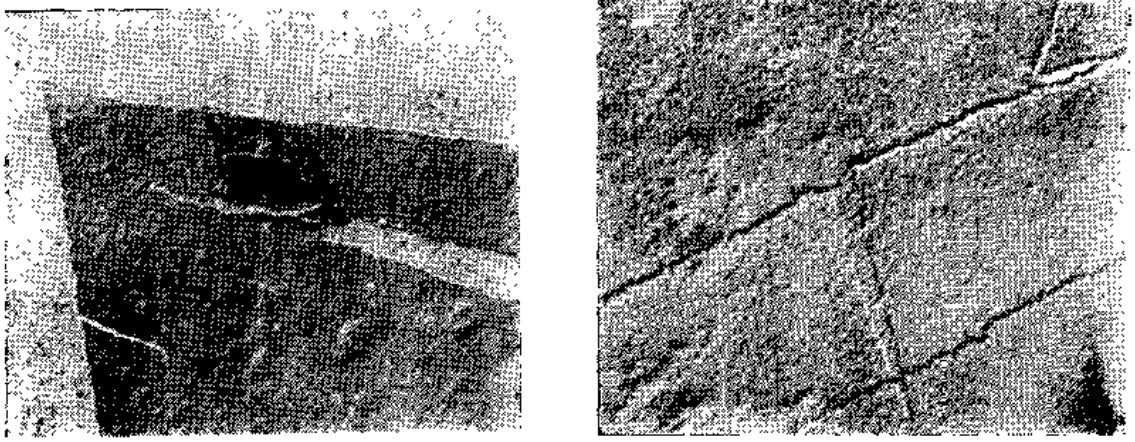
溶液生长单晶中的扇形化作用已被许多实验所证实。首先，聚乙烯等聚合物都获得过其空心棱锥状的单层片晶，这类非平面的单层片晶本身就是由不同扇区平面拼接而成的。其次，一种特殊的新检测技术——Moirè 干涉条纹可以利用暗场电子显微镜来检测单晶晶格的畸变。当将两片同一聚合物的单晶适当重叠起来时，可以看到不同扇区电子衍射花样的轻微差别，或者 Moirè 条纹在扇区边界处的方向改变。还有，截顶菱形的聚乙烯单晶中，两个 {100} 扇区与其他 4 个 {110} 扇区是不等价的，因为它们的晶胞畸变情况不同，链折叠方向不同，这两个 {100} 扇区事实上是稳定性稍差的，在接近最后熔点进行热处理时，会先被熔融，实验已经得到这两个扇区被熔融破坏了的聚乙烯截顶菱形单晶照片（见图 2-48）。最后，精细的聚乙烯单晶撕裂实验得到了两张令

人信服的电镜照片。当将聚乙烯单晶粘着在一片可拉伸的薄膜上后，沿垂直于折叠线方向拉伸薄膜时，单晶破裂形成清晰的裂缝（见图 2-49 a），并且，裂缝扩展到单晶对角线处终止了，因为此处链折叠的方向发生改变；而沿着平行于折叠线方向拉伸时，裂缝发生在与折叠线相垂直的方向，这时，由于分子链的连续性，裂缝中出现了许多微丝（见图 2-49 b）。所有这些证明高聚物单晶中存在扇形化作用的实验事实，实际上也就是支持折叠链模型的实验证据，因为扇形化作用本身正是单晶中分子链发生规则折叠的结果。



图 2-48　有两个扇区先被熔融的聚乙烯单晶

按照折叠链模型的观点，球晶也是以折



(a)　　(b)

图 2-49　撕裂聚乙烯单晶的电镜照片

*a* 裂缝平行于链折叠线，*b* 裂缝垂直于链折叠线

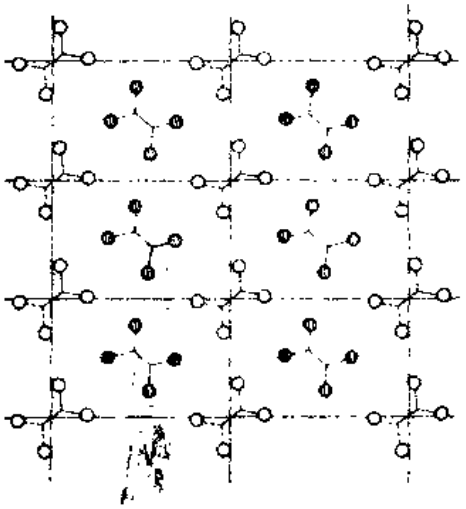


图 2-50　1:1 混合的聚乙烯(○)和氘化聚乙烯(◐)晶体的有序结构(晶胞的 a-b 投影)示意图

叠链结构的小晶片为基本结构单元的。随球晶的生长增大，这些晶片沿着球晶径向发射增长时，分子链沿着晶片端部的生长面发生折叠，结果不管这些长条状片晶是不是发生扭曲，分子链总是处在与径向相垂直的方向上的。

M.Tasumi 和 S.Krimm 用聚乙烯和全氘化聚乙烯的混合晶体的红外光谱分析实验结果，支持了折叠链模型。根据他们的分析，有可能将氘化链的无序排列与如图 2-50 所示的链的规则的线阵排列相区别。对照分析了混合聚乙烯晶体和混合正烷烃的晶体，证明，混合正烷烃晶体的厚度与分子的长度相当，由于在

晶片中，不存在折叠的联结，晶片中氘化与未氘化链呈无规排列，无序结构占优势；而在混合聚乙烯晶片中，氢化链与氘化链成有序的线阵排列占优势，这只能用聚乙烯与氘化聚乙烯分子链分别折叠交替堆砌来解释。

*松散折叠链模型* 还有许多实验是用上述折叠链模型很难解释的。例如电镜、核磁共振和其他实验研究发现，即使在高聚物单晶中，仍然存在着晶体缺陷，特别是有些单晶的表面结构非常松散，使单晶的密度远小于理想晶体的密度值。有人用 X 射线衍射法测量单晶的结晶度，如果用发烟硝酸将单晶的表面层离蚀掉后，其结晶度值定为 100%，则原来的单晶的结晶度只有约 75—85%，这说明即使是单晶，其表面层在一定程度上也是无序的，分子链不可能像折叠链模型所描述的那样规整地折叠。因此，作为对原来的折叠链模型(近邻规整折叠)（图 2-51 a）的修正，Fischer 提出了近邻松散折叠链模型（图 2-51 b），认为在结晶高聚物的晶片中，仍以折叠的分子链为基本结构单元，只是折叠处可能是一个环圈，松散而不规则，而在晶片中，分子链的相连链段仍然是相邻排列的。

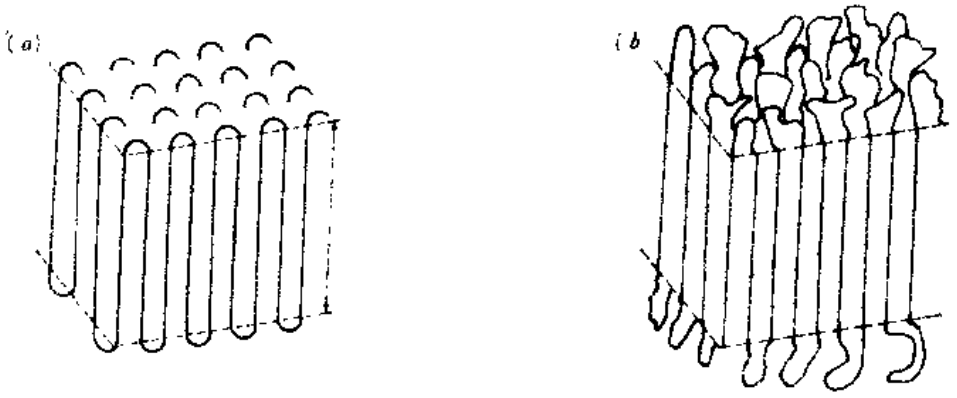



图 2-51

a 近邻规整折叠链模型，b 近邻松散折叠链模型

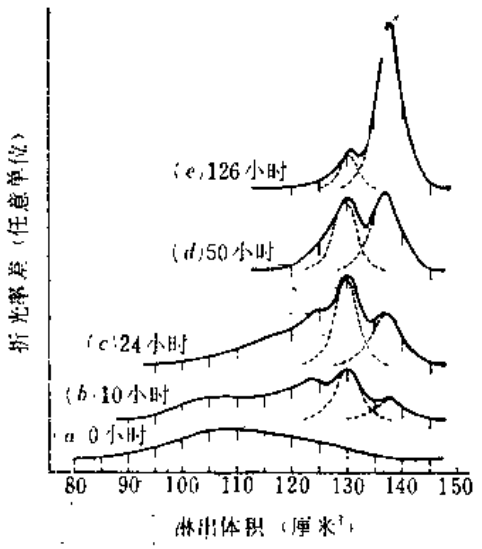



图 2-52 聚乙烯单层片晶用发烟硝酸蚀刻表面层不同时间后的凝胶色谱图

T. Williams 做了一个硝化/GPC 实验，也证明了表面折叠的不规则性。实验用发烟硝酸于 60℃ 下蚀刻聚乙烯单层片晶的表面折叠层，切断叠折部分，移去晶片表面的无序部分，然后用凝胶色谱法（见第五章）测量留下单晶的聚乙烯分子的分子量分布。结果发现了分子量相当于折叠长度及其两倍的两个峰（见图 2-52），其含量比例的实验值为 1:2，而按紧密折叠预计，两倍折叠长度部分的含量应在 5% 以内。而且，这两个峰在剥去越来越多表面层之后仍然并存，说明分子链折叠部分布到单晶表层相当深的范围。

有人认为，规整折叠与松散折叠两种模型只不过是折叠链结构的两种基本的模式而已，实际情况下可能都存在。而且在多层片晶中，分子链应该可以跨层折叠，即在一层晶片中折叠几个来

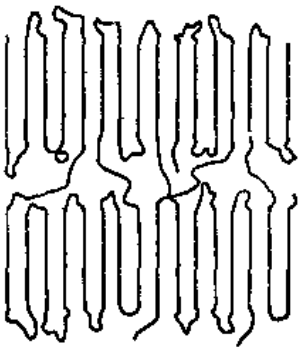


图 2-53 多层片晶的折叠链模型



图 2-54 石蜡被萃取后的聚乙烯电子显微镜照片

回之后，转到另一层去再折叠，使层片之间存在联结链（图 2-53），从而使折叠链模型与下面的实验事实相符合。如果将聚乙烯与石蜡分子一起结晶，然后用溶剂抽提去石蜡，再在电镜下观察，则可发现晶片与晶片之间，有许多伸直链束结构的联结链（见图 2-54）。这种联结链的数目随着聚乙烯的分子量的增加而增加，也随结晶温度的降低而增加。



图 2-55 聚乙烯球晶中片晶之间的联系

从熔体结晶时，由于体系粘度大，高分子间本来还可能有缠结，结晶速度又快，球晶中的片晶生长过程的复杂性是想象得到的，按上述观点，球晶晶片间必定存在大量的连结链。从聚乙烯球晶得到的照片证明了这一点（见图 2-55）。

隧道-折叠链模型 鉴于实际高聚物结晶大多是晶相与非晶相共存的，而各种结晶模型都有其片面性，R.Hosemann 综合了各种结晶模型，提出了一种折衷的模型，称为隧道-折叠链模型（图 2-56），这个模型综合了在高聚物晶态结构中所可能存在的各种形态。因而特别适用于描述半结晶聚合物中复杂的结构形态。

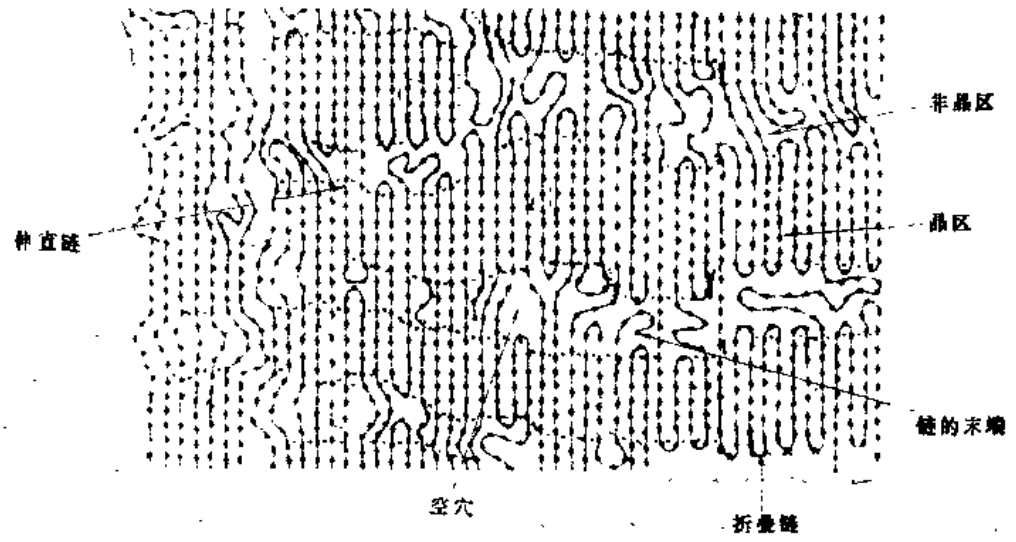



图 2-56 隧道-折叠链模型

插线板模型　P.J. Flory 从他的高分子无规线团形态的概念出发，认为高聚物结晶时，分子链作近邻规整折叠的可能性是很小的。他以聚乙烯的熔体结晶为例，进行了半定量的推算，证明由于聚乙烯分子线团在熔体中的松弛时间太长，而实验观察到聚乙烯的结晶速度又很快，结晶时分子链根本来不及作规整地折叠。而只能对局部链段作必要的调整，以便排入晶格，即分子链是完全无规进入晶片的。因此在晶片中，相邻排列的两段分子链并不像折叠链模型那样，是同一个分子的相连接的链段，而是非邻接的链段和属于不同分子的链段。在形成多层片晶时，一根分子链可以从一个晶片，通过非晶区，进入到另一个晶片中去；如果它再回到前面的晶片中来的话，也不是邻接的再进入（图 2-57）。为此，仅就一层晶片而言，其中分子链的排列方式与老式电话交换台的插线板相似（图 2-58），晶片表面上的分子链就像插头电线那样，毫无规则，也不紧凑，构成非晶区。所以通常把 Flory 模型称为插线板模型。

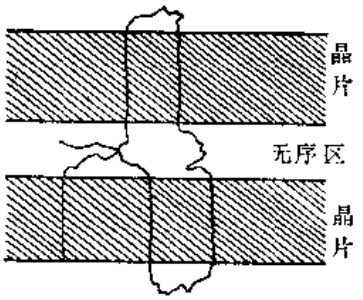



图 2-57　分子链在晶片中不规则非近邻进入示意图

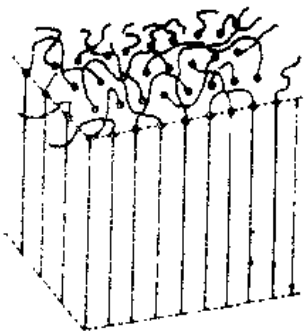


图 2-58　插线板模型

许多中子小角散射的实验支持 Flory 的插线板模型。中子小角散射技术是近年来才发展起来的一种新技术，其原理与小角激光散射（见第四章）或 X 光小角散射相似，只是所用的光源是中子束，而所用的试样是氘代高分子与未氘代的同种高聚物的分子混合物。由于氘代的高分子与同种未氘代高分子热力学性质非常相近，混合时可以分子分散，并且不影响分子的形态，但氘核与氢核对中子的散射能力却有很大不同，因此，可以从观测不同角度试样的中子散射强度，不借助任何模型，而只做角度外推，计算出氘代高分子的均方旋转半径。J. Schelten 等用这种方法研究了聚乙烯，发现结晶聚乙烯中分子链的均方旋转半径与在熔体中分子链的均方旋转半径相同。用这种方法 D. G. H. Ballard 等研究了聚丙烯，E. W. Fisher 等研究了聚氧乙烯，J. M. Guenet 研究了等规聚苯乙烯，都得到了类似的结果（见表 2-7）。这些结果很明显地证明，熔体结晶中高分子链不作规则折叠，因为如果进行规则折叠，分子链的均方旋转半径将会与测得的结果大不相同。Ballard 还用这种方法测量了一系列不同分子量的全同立构聚丙烯试样的均方旋转半径，也发现与熔体中相同，不随温度变化，而正比于分子量的二分之一次方（图 2-59），晶体和熔体中的结果都服从 $\theta$ 溶液中的旋转半径与分子量的关系。另外，中等角度的中子散射强度数据也提供有用的信息，将实验值与按假定模型计算的散射函数相比较时，发现实验值与按规则折叠模型计算的结果相去甚远，而与按插线板模型计算的结果则较为吻合（见图 2-60）。以上这些实验事实都说明，在结晶中，分子链基本上保持着它原来的总的构象，而只在进入晶格时作局部的调整。

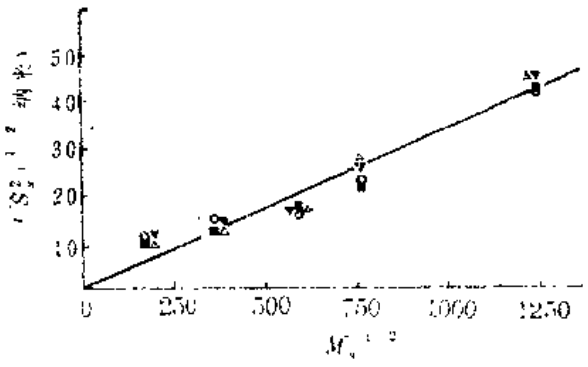



图 2-59　等规聚丙烯的分子均方旋转半径与分子量的关系

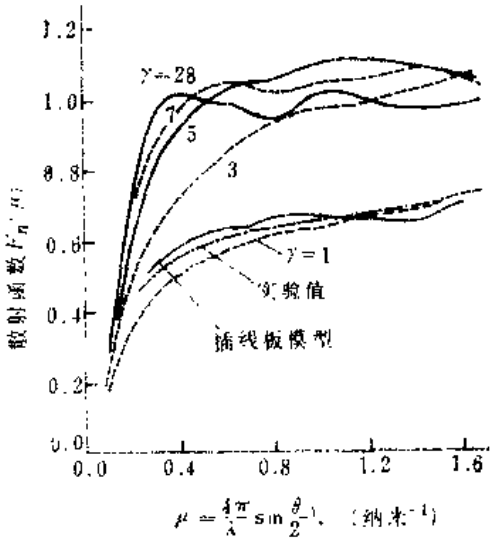



图 2-60　聚乙烯散射函数计算值与中子散射实验值的比较

γ 为分子链作规则近邻折叠时穿过晶片的次数

表2-7　小角中子散射结果

| 聚合物 | 结晶方法 | $\left(\frac{\bar{S}^2}{M_w}\right)^{1/2}$ [纳米/(克/摩)$^{1/2}$] | |
|---|---|---|---|
| | | 熔体 | 结晶 |
| 聚乙烯 | 从熔体中快速淬火 | 0.046 | 0.046 |
| 聚丙烯 | 快速淬火 | 0.035 | 0.034 |
| | 139℃等温结晶 | 0.035 | 0.038 |
| | 从熔体快速淬火，然后在137℃退火 | 0.035 | 0.036 |
| 聚氧乙烯 | 缓慢冷却 | 0.042 | 0.052 |
| 等规聚苯乙烯 | 在140℃结晶5小时 | 0.026—0.028 | 0.024—0.027 |
| | 在140℃结晶5小时后，180℃结晶50分钟 | 0.026—0.028 | 0.026 |
| | 在200℃结晶1小时 | 0.022 | 0.024—0.029 |

### 2.3.2　高聚物的非晶态结构模型[5,17-18]

非晶态结构问题与晶态结构问题是密切相关的，并且可以说前者是后者的基础，因为高聚物结晶通常总是从非晶态的熔体中形成的，因而非晶态结构的研究和晶态结构研究总是相互联系，互相推动的。而且，非晶态结构问题是一个更为普遍存在的问题：不仅有大量完全非晶的高聚物，就是在结晶高聚物中，实际上也都包含着非晶区，非晶高聚物的本体性质直接决定于非晶态结构。即使是晶态高聚物，其非晶区的结构也对其本体性质有着不可忽视的作用。

在高聚物结构研究的初期，由于研究方法和手段的困难，对非晶态结构的研究进行得很少，只是把高聚物的非晶态看成是由高分子链完全无规缠结在一起的所谓“非晶态毛毡”。这种高聚物非晶态结构模型与当时结晶高聚物的缨状微束两相结构模型相适应。随着晶态结构研究的进展，特别是1957年Keller提出折叠链模型，并迅速为许多人所接受

之后，便很自然地对“非晶态毛毡”模型产生了怀疑，因为它根本无法适应折叠链模型所设想的高聚物的结晶过程。同时，实验观察积累了若干不寻常的实验事实，显示出非晶态结构中可能存在某种局部有序的束状或球状结构。B. A. Каргин 最先于 1958 年根据 X 射线衍射和电子衍射实验结果，报道了高聚物非晶态中存在微观有序性，提出了“链束模型”；R. Hosemann 于 1967 年用 X 光小角散射研究了聚乙烯和聚氧化乙烯，对高聚物的非晶部分提出“准晶模型”；特别是 60 年代，T.G.F.Schoon, G.S.Y.Yeh, P.H.Geil 和 W.Frank 等许多科学家用电镜对不同非晶态高聚物进行了大量的观察，发现有几到几十纳米大小的球粒结构的存在，Yeh 于 1972 年提出了“折叠链缨状胶束粒子模型”，简称两相球粒模型。

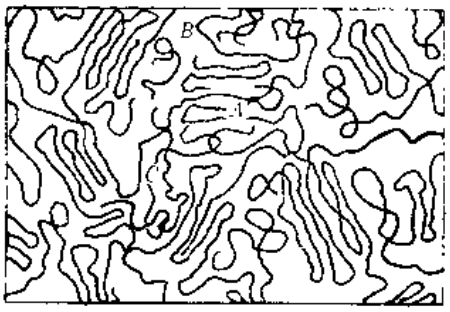


图 2-61 折叠链缨状胶束粒子模型示意图
A——有序区；B——粒界区；C——粒间相

两相球粒模型认为，非晶态高聚物存在着一定程度的局部有序。其中包含粒子相和粒间相两个部分，而粒子又可分为有序区和粒界区两个部分(图2-61)。在有序区中，分子链是互相平行排列的，其有序程度与链结构、分子间力和热历史等因素有关。它的尺寸约 2—4 纳米。有序区周围有 1—2 纳米大小的粒界区，由折叠链的弯曲部分、链端、缠结点和连结链组成。粒间相则由无规线团、低分子物、分子链末端和连结链组成，尺寸约 1—5 纳米。模型认为一根分子链可以通过几个粒子和粒间相。

这个模型解释了下列事实：

1. 模型包含了一个无序的粒间相，从而能为橡胶弹性变形的回缩力提供必要的构象熵，因而可以解释橡胶弹性的回缩力；

2. 实验测得许多高聚物的非晶和结晶密度比 $\frac{\rho_a}{\rho_c}\approx 0.85—0.96$，而按分子链成无规线团形态的完全无序的模型计算 $\frac{\rho_a}{\rho_c}<0.65$，这种密度比的偏高，说明非晶高聚物的密度比完全无序模型计算的要高，两相球粒模型指出有序的粒子相与无序的粒间相并存，两相中由于链段的堆砌情况有差别，导致了密度的差别，粒子相中的链呈有序堆砌，其密度应较接近 $\rho_c$，而总的密度自然就偏高；

3. 模型的粒子中链段的有序堆砌，为结晶的迅速发展准备了条件，这就不难解释许多高聚物结晶速度很快的事实；

4. 某些非晶态高聚物缓慢冷却或热处理后密度增加，电镜下还观察到球粒增大，这可以用粒子相有序程度的增加和粒子相的扩大来解释。

此外，认为非晶态下局部有序的还有 B.Vollmert 等提出的分子链互不贯穿，各自成球的“塌球模型”（图 2-62a）和 W. Pechhold 等人提出的非晶链束整体曲折的“曲棍状模型”（图 2-62 b）。

另一方面，P.J.Flory 于 1949 年用统计热力学的观点推导出“无规线团模型”（图 2-63）。从理论上赋予完全无序的非晶态结构观点以新的生命。Flory 认为，非晶态高聚物的本体中，分子链的构象与在溶液中一样，呈无规线团状，线团分子之间是无规缠结的，因而非晶态高聚物在聚集态结构上是均相的。

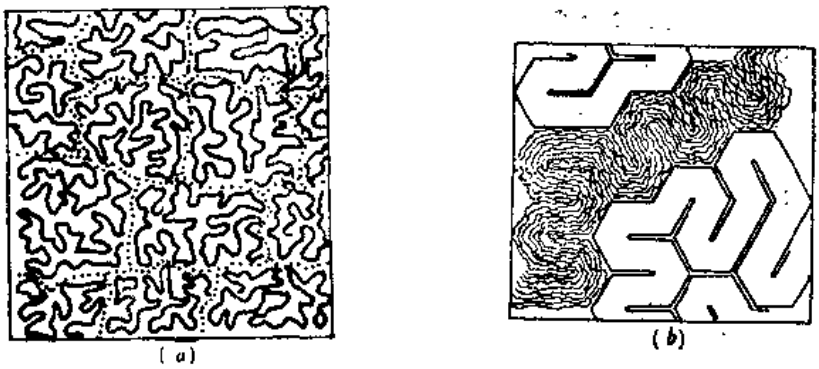



图 2-62

a——塌球模型；b——曲棍状模型

无规线团模型也有许多实验证据。其中特别值得注意的是：

1．橡胶的弹性理论完全是建立在无规线团模型的基础上的，而且实验证明，橡胶的弹性模量和应力-温度系数关系并不随稀释剂的加入而有反常的改变，说明在非晶态下，分子链是完全无规的，并不存在可被进一步溶解或拆散的局部有序结构。

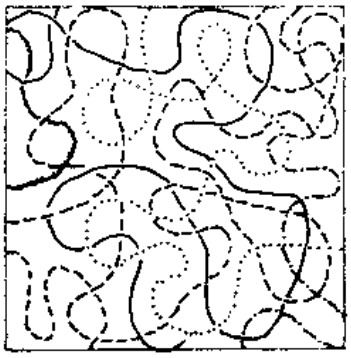


图 2-63　无规线团模型

2．在非晶高聚物的本体和溶液中，分别用高能辐射使高分子发生交联，实验结果并未发现本体体系中发生分子内交联的倾向比溶液中更大，说明本体中并不存在诸如紧缩的线团或折叠链那些局部有序结构。

3．用 X 光小角散射实验测定含有标记分子的聚苯乙烯本体试样中聚苯乙烯分子的旋转半径，与在溶液中聚苯乙烯分子的旋转半径相近，表明高分子链无论在本体中还是在溶液中都具有相同的状态。

4．近年来的许多中子小角散射实验结果，特别有力地支持了 Flory 的模型。不管是对非晶态高聚物本体和溶液中分子链旋转半径的测定结果，还是测定不同分子量高聚物试样在本体和溶液中分子链的旋转半径和分子量的关系的结果，都证明非晶态高分子的形态是

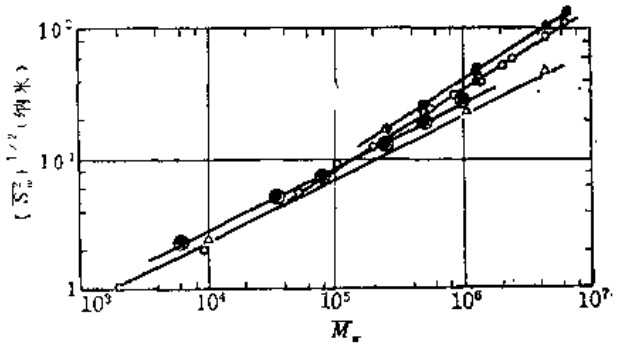



图 2-64　各种方法测得的聚甲基丙烯酸甲酯分子的旋转半径与分子量的关系

● 二氧六环（光散射）；

○ 丙酮（光散射，X 光散射）；

△ 氯代正丁烷（X 光散射）；

⊙ 本体（中子散射）

无规线团。图2-64是R.G.Kirste等人得到的一个典型的结果。可以看到，对于分子量相同的聚甲基丙烯酸甲酯试样，用不同方法（光散射、X光散射和中子散射），在不同条件下（本体或溶液中），测得分子的旋转半径相近。并且，本体的数据与θ溶剂氯代正丁烷中的数据以及所得直线的斜率（≈1/2）都更为一致，证明非晶态本体中，分子的形态与它在θ溶剂中一样，它们的尺寸都是无扰尺寸。

从以上讨论不难看出，目前对非晶态结构的争论焦点主要是完全无序还是局部有序，争论主要在Flory的无规线团模型和Yeh的两相球粒模型之间进行。由于非晶态结构的研究，对于搞清高分子的聚集态结构及其与材料性质的关系有着十分重要的意义，所以这一争论引起了广泛的重视，研究报道非常活跃。关于非晶态结构的研究，已成为当前高分子物理研究的一个重要的课题。尽管目前尚无定论，但是随着研究和争论的深入，理论将不断完善，高分子聚集态结构最终是可以弄清楚的。

## 第四节　高聚物的结晶过程[2-4,10,12,19-21]

### 2.4.1　高分子结构与结晶能力

高分子的结晶能力有大有小：有些高分子容易结晶，或者结晶的倾向大；另一些高分子则不容易结晶或者结晶倾向小；还有一些完全没有结晶的能力。这种结晶能力差别的根本原因是不同高分子具有不同的结构特征，这些结构特征中能不能和容易不容易规整排列形成高度有序的晶格是关键。

*链的对称性*　高分子链的结构对称性越高，越容易结晶。聚乙烯和聚四氟乙烯的分子，主链上全部是碳原子，没有杂原子，也没有不对称碳原子。碳原子上是清一色的氢原子或者氟原子，对称性好，最容易结晶。它们的结晶能力强得使我们没法得到完全非晶态的样品。它们所能达到的最高结晶度，也在其他高聚物之上，如聚乙烯的最高结晶度可达95%，而一般高聚物大多只有50%左右。但是将聚乙烯氯化后，由于分子链对称性受到破坏，便失去了原有的结晶能力。

对称取代的烯类聚合物，如聚偏二氯乙烯、聚异丁烯，主链上含有杂原子的高聚物如聚甲醛、聚氯醚，以及许多缩聚高聚物，包括各种脂肪或芳香聚酯、聚醚、尼龙、聚碳酸酯和聚砜等，这些高聚物的分子链的对称性不同程度地有所降低，但是仍属对称结构，结晶能力不如聚乙烯和聚四氟乙烯，但都还能结晶。它们的结晶能力的大小，还决定于另外一些结构因素。

*链的规整性*　对于主链含有不对称中心的高聚物，如果不对称中心的构型完全是无规的，使高分子链的对称性和规整性都被破坏，这样的高分子一般都失去了结晶能力。例如自由基聚合得到的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯等就是完全不能结晶的非晶高聚物。用定向聚合的方法，使主链上的不对称中心具有规则的构型，如全同或间同立构聚合物，则这种分子链又获得必要的规整性，具有不同程度的结晶能力，其结晶能力的大小，与聚合物的等规度有密切关系，等规度高结晶能力就大。属于这一类的高聚物有为数众多的等规聚α-烯烃。

在二烯类聚合物中，由于存在顺反异构，如果主链的结构单元的几何构型是无规排列的，则链的规整性也受到破坏，不能结晶。如通过定向聚合得到全顺式或全反式结构的聚合

物，则获得结晶能力，其中尤以链对称性最好的反式聚丁二烯最容易结晶。顺式聚合物的结晶能力一般小于反式聚合物。

这里有几个值得注意的例外。自由基聚合的聚三氟氯乙烯，虽然主链上有不对称碳原子，而又不是等规聚合物，却具有相当强的结晶能力，最高结晶度甚至可达90%。一般认为，这是由于氯原子与氟原子的体积相差不过分大，不妨碍分子链作规整的堆积，因此仍能结晶。无规聚醋酸乙烯酯不能结晶，但由它水解得到的聚乙烯醇却能结晶，这可能是由于羟基的体积不太大，而又具有较强的极性的缘故。无规聚氯乙烯也有微弱的结晶能力，有人认为这是因为氯原子电负性较大，分子链上相邻的氯原子相互排斥彼此错开排列，形成近似于间同立构的结构，有利于结晶。

*共聚物的结晶能力*　无规共聚通常会破坏链的对称性和规整性，从而使结晶能力降低甚至完全丧失。但是如果两种共聚单元的均聚物有相同类型的结晶结构，那么共聚物也能结晶，而晶胞参数则要随共聚物的组成而发生变化。下面是一个特例：

$$—NH—(CH_2)_6—NH—CO—(CH_2)_2—C_6H_4—O—CH_2—CO—$$

$$—NH—(CH_2)_6—NH—CO—CH_2—C_6H_4—(CH_2)_3—CO—$$

这两种结构单元所组成的无规共聚物在整个配比范围内都能结晶，且晶胞参数不发生变化。如果两种共聚单元的均聚物有不同的结晶结构，那么在一种组分占优势时，共聚物是可以结晶的，含量少的共聚单元作为缺陷存在于另一种均聚物的结晶结构中。但是在某些中间组成时，结晶能力大大减弱，甚至不能结晶。乙丙共聚物就是这样。

嵌段共聚物的各嵌段基本上保持着相对独立性，能结晶的嵌段将形成自己的晶区。如聚酯-聚丁二烯-聚酯嵌段共聚物，聚酯段仍可较好地结晶，当它们含量较小时，将形成结晶的微区，分散于聚丁二烯的基体中，起物理交联点的作用，使共聚物成为良好的热塑性弹性体。

*其他结构因素*　一定的链的柔顺性是结晶时链段向结晶表面扩散和排列所必需的，链的柔顺性不好，将在一定程度上降低高聚物的结晶能力。例如链柔顺性好的聚乙烯结晶能力极强；主链上含苯环使聚对苯二甲酸乙二酯链柔性下降，结晶能力减弱，其熔体冷却速度稍快，便来不及结晶；而主链上苯环密度更大的聚碳酸酯，链柔性更差，结晶能力很弱，在通常情况下，很不容易结晶。

支化使链对称性和规整性受到破坏，使结晶能力降低，因此高压法得到的支化聚乙烯结晶能力小于低压法制得的线型聚乙烯。

交联大大限制了链的活动性。轻度交联时，高聚物的结晶能力下降，但还能结晶，如轻度交联的聚乙烯和天然橡胶。随着交联度增加，高聚物便迅速失去结晶能力。

分子间力也往往使链柔性降低，影响结晶能力。但是分子间能形成氢键时，则有利于结晶结构的稳定。

### 2.4.2　结晶速度及其测定方法

结晶速度是结晶过程研究的一个基本物理量，其测量方法也是结晶动力学研究的主要实验手段。

高聚物的结晶过程与小分子类似，也包括晶核的形成和晶粒的生长两个步骤，因此结晶速度应该包括成核速度、结晶生长速度和由它们共同决定的结晶总速度。测定聚合物的

等温结晶速度的方法很多，其原理都是对伴随结晶过程发生变化的热力学或物理性质的测量，其中比较常用的方法，对应于上述三种速度的测定分别为

成核速度　用偏光显微镜、电镜直接观察单位时间内形成晶核的数目。

结晶生长速度　用偏光显微镜法、小角激光散射法测定球晶半径随时间的增大速度，即球晶的径向生长速度。

结晶总速度　用膨胀计法、光学解偏振法等测定结晶过程进行到一半所需的时间 $t_{1/2}$ 的倒数作为结晶总速度。

下面对几种主要的实验方法进行简单介绍。

膨胀计法是研究结晶过程的经典方法。该法利用高聚物结晶时分子链作规整紧密堆砌时发生的体积变化，跟踪测量结晶过程中的体积收缩，来研究结晶过程。方法是将高聚物与惰性的跟踪液体装入一膨胀计中，加热到高聚物的熔点以上，使高聚物全部成为非晶态熔体，然后将膨胀计移入预先控制好的恒温槽中，使高聚物迅速冷却到预定的温度，观察膨胀计毛细管内液柱的高度随时间的变化，便可以考察结晶进行的情况。如果以 $h_0$、$h_\infty$ 和 $h_t$ 分别表示膨胀计的起始、最终和 $t$ 时间的读数，将实验得到的数据作 $\frac{h_t-h_\infty}{h_0-h_\infty}$ 对 $t$ 的图，则可得到如图 2-65 所示的反 $S$ 形曲线。这就是说，在等温结晶过程中，体积变化起先是较慢的，过了一段时间后，体积收缩加快，之后又逐渐慢下来，最后，体积缩小变得非常缓慢。可以看出这使结晶速度的衡量发生了困难，不仅体积收缩的瞬时速度一直在变，而且变化终点所需要的时间也不明确，不能用结晶过程所需的全部时间来衡量。然而，体积收缩了整个过程的一半所需的时间，则是可以较准确地测量的，因为在这点附近，体积变化的速度较大，时间测量的误差较小，因此通常规定体积收缩进行到一半所需时间的倒数 $\frac{1}{t_{1/2}}$，作为实验温度下的结晶速度。膨胀计法设备简单，操作方便，一般也可得到准确可靠的结果，但由于系统的热容量大，因而热平衡时间较长，起始时间不易定准，难以研究结晶速度较快的过程。

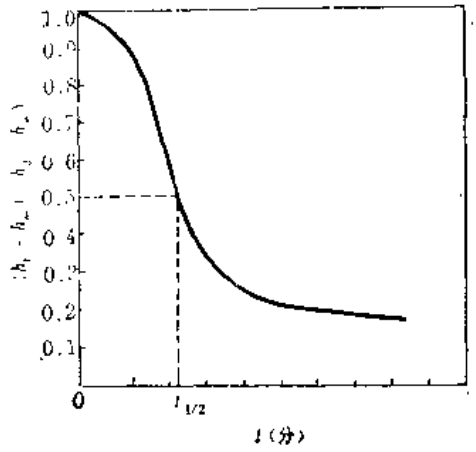



图 2-65　高聚物的等温结晶曲线

光学解偏振法是利用球晶的光学双折射性质来测定结晶速度的一种方法。熔融高聚物试样是光学各向同性的，把它放在两个正交的偏振片之间时，透射光强度为零，随着结晶的进行，透射光强逐渐增加，并且这种解偏振光强度与结晶度成正比。用光电元件接收放大，并用仪器自动记录，便可得到与膨胀计法相似的等温结晶曲线，即 $(I_\infty-I_t)/(I_\infty-I_0)$ 对 $t$ 曲线，曲线上 $(I_\infty+I_0)/2$ 对应的时间即为 $t_{1/2}$。此法试样小，热容小，热平衡时间短，又可自动测量，是个较好的方法。

偏光显微镜法也是研究结晶过程的常用方法。在偏光显微镜下可以直接观察到球晶的轮廓尺寸。配上热台，就可在等温条件下观察高聚物球晶的生长过程，测量球晶的半径随时间的变化。大量观测结果证明，等温结晶时，球晶半径与时间成线性关系（见图 2-66），

这种关系一直保持到球晶长大到与邻近球晶发生相连接时为止。此法受显微镜视野的限制，只能观察少数球晶，由于样品的不均匀性会影响结果的重复性。

小角激光散射法是一种有着多种功能的方法，前面我们已经介绍了用它测量球晶的双折射的正负性和球晶的结构形状，它还可以用来测量球晶的大小。方法是拍摄球晶的 $H_v$ 图，分析所得图形可以算出观察范围里众多球晶的平均尺寸（具体计算方法见第九章），因此定时跟踪拍摄样品的 $H_v$ 图，便可测出球晶径向生长速度。

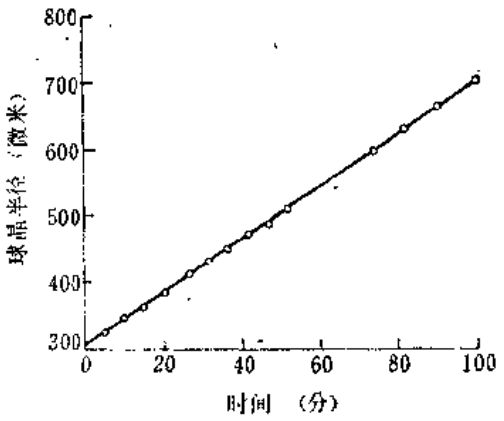



图 2-66 从20%等规聚丙烯和80%无规聚丙烯共混物中生长的球晶的半径与时间的线性关系

### 2.4.3 Avrami 方程用于高聚物的结晶过程

高聚物的等温结晶过程与小分子物质相似，也可以用 Avrami 方程来描述，

$$\frac{v_t-v_\infty}{v_0-v_\infty}=\exp(-k\,t^n) \tag{2-12}$$

式中 $v$ 是高聚物的比容，下标 0、$\infty$ 和 $t$ 同前，$K$ 是结晶速率常数，而 $n$ 是 Avrami 指数，它与成核的机理和生长的方式有关，等于生长的空间维数和成核过程的时间维数之和（见表2-8）。结晶的成核分为均相成核和异相成核两类，均相成核是由熔体中的高分子链段靠热运动形成有序排列的链束为晶核；而异相成核则以外来的杂质、未完全熔融的残余结晶聚合物、分散的小颗粒固体或容器的壁为中心，吸附熔体中的高分子链作有序排列而形成晶核。因而均相成核有时间依赖性，时间维数为 1，而异相成核则与时间无关，其时间维数为零。所以球晶三维生长时，均相成核则 $n=3+1=4$，异相成核则 $n=3+0=3$。对于膨胀计法所得实验数据，可以直接作 $\log\left[-\ln\left(\frac{h_t-h_\infty}{h_0-h_\infty}\right)\right]$ 对 $\log t$ 图，便可得到斜率为 $n$，截距为 $\log K$ 的直线（见图 2-67）。从所得到的 $n$ 和 $K$ 的值，可以得到关于结晶过程的成核机理和生长速度的信息。显然，从式 (2-12)，当 $\frac{v_t-v_\infty}{v_0-v_\infty}=\frac{1}{2}$ 时，便可得到

$$t_{1/2}=\left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{1/n} \tag{2-13}$$

或

$$K=\frac{\ln 2}{t^n_{1/2}} \tag{2-14}$$

这也就是结晶速率常数 $K$ 的意义和采用 $\frac{1}{t_{1/2}}$ 来衡量结晶速度的依据。$t_{1/2}$ 称为半结晶期。

**表 2-8 不同成核和生长类型的 Avrami 指数值**

| 生长方式 \ 成核方式 | 均相成核 | 异相成核 |
|---|---|---|
| 三维生长（块（球）状晶体） | n = 3 + 1 = 4 | n = 3 + 0 = 3 |
| 二维生长（片状晶体） | n = 2 + 1 = 3 | n = 2 + 0 = 2 |
| 一维生长（针状晶体） | n = 1 + 1 = 2 | n = 1 + 0 = 1 |

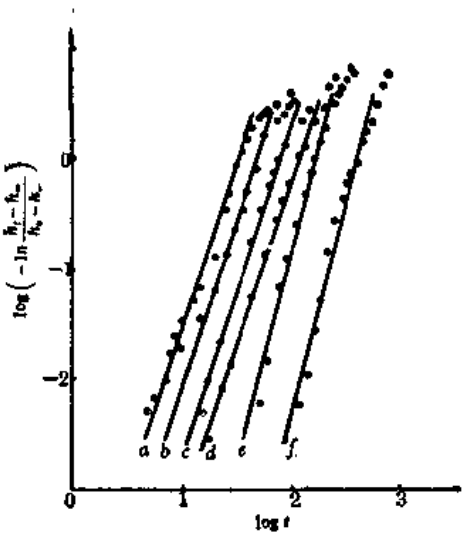



图 2-67　尼龙 1010 等温结晶的 Avrami 作图
a 189.5℃，b 190.3℃，b 191.5℃，d 193.4℃，
e 195.5℃，f 197.8℃

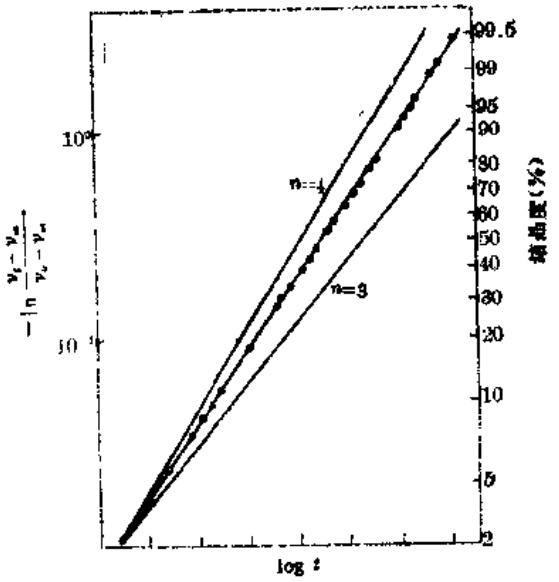



图 2-68　聚对苯二甲酸癸二酯结晶过程的 Avrami 作图

Avrami 方程式曾应用于许多高聚物，并取得不同程度的成功。但是后来发现，有些情况下，虽然 Avrami 作图线性很好，但得到的 $n$ 值不是整数（如图 2-68 所示），而非整数的 $n$ 值在 Avrami 模型中是没有物理意义的，甚至于还发现微观观察结果认为 $n=3$，而膨胀计法测得 $n=2$ 的互相矛盾的情况。从图 2-67 也可以看到，直线的最后部分与实验点发生明显偏离。以上情况说明，高聚物的结晶过程比 Avrami 模型要复杂得多。有些研究工作者把这些归因于有时间依赖性的初始成核作用、均相成核和异相成核同时存在以及所谓二次结晶作用，并已对这些复杂情况进行了处理，导出了复杂得多的修正方程式，这就更难以使用了。

### 2.4.4　结晶速度与温度的关系

如果用膨胀计法在一系列温度下观察高聚物的等温结晶过程，可以得到一组等温结晶曲线（图 2-69）。由每一根曲线箭号指示处，可以得到一个 $t_{1/2}$ 值，其倒数即为该温度下的结晶速度，然后作 $\frac{1}{t_{1/2}}$ 对 $T$ 的图，便得到结晶速度-温度曲线（图 2-70）。

如果用偏光显微镜直接观察一系列温度下球晶的生长速度，在球晶半径对时间图上，将得到一组通过坐标原点的直线（图2-71），每一根直线的斜率代表该温度下的球晶径向生长速度，以球晶径向生长速度对温度作图，也得到与膨胀计法类似的曲线（图 2-71 右上角）。

对各种高聚物的结晶速度与温度关系的考察结果表明，高聚物本体结晶速度-温度曲线都呈单峰形，结晶温度范围都在其玻璃化温度与熔点之间，在某一适当温度下，结晶速度将出现极大值。有人根据各种高聚物的实验数据，提出由熔点 $T_m$ 和玻璃化温度 $T_g$ 估算最大结晶速度的温度 $T_{max}$ 的经验关系式

$$T_{max}=0.63T_m+0.37T_g-18.5 \qquad (2\text{-}15)$$

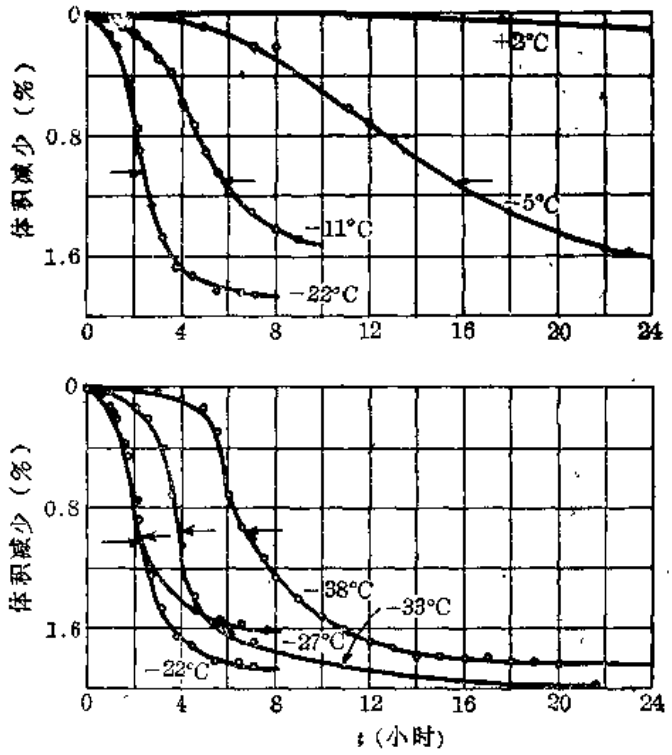



图 2-69　天然橡胶的等温结晶曲线

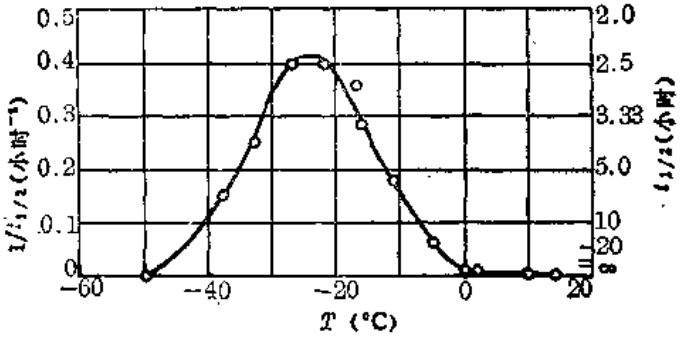



图 2-70　天然橡胶结晶速度与温度关系图

也有人提出仅从熔点对 $T_{max}$ 进行更简便的估算

$$T_{max}\cong 0.85T_m \tag{2-16}$$

尽管这种估算十分粗略（表2-9），但是在某些情况下，还是很有用的。

高聚物的结晶速率与温度的这种关系，是其晶核生成速度和晶体生长速度存在不同的温度依赖性共同作用的结果。成核过程的温度依赖性与成核方式有关，异相成核可以在较高的温度下发生，而均相成核只有在稍低的温度下才能发生。因为温度过高，分子的热运动过于剧烈，晶核不易形成，或生成的晶核不稳定，容易被分子热运动所破坏。随着温度的降低，均相成核的速度逐渐增大。结晶的生长过程则取决于链段向晶核扩散和规整堆积的速度，随着温度的降低，熔体的粘度增大，链段的活动能力降低，晶体生长的速度下降。因此，高聚物的结晶速度随着熔体温度的逐渐降低，起先由于晶核生成的速度极小，结晶速度很小；之后，由于晶核形成速度增加，并且晶体生长速度又很大，结晶速度迅速增大；

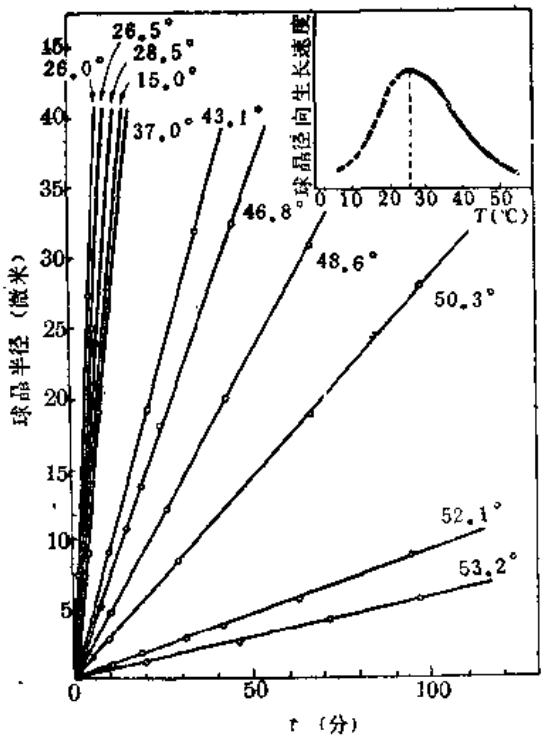



图 2-71　聚己二酸乙二酯球晶生长速度曲线

**表 2-9　几种高聚物的 $T_m$ 和 $T_{max}$**

| 高　聚　物 | $T_m$ (K) | $T_{max}$(K) | $T_{max}/T_m$ |
|---|---|---|---|
| 天　然　橡　胶 | 301 | 249 | 0.83 |
| 全同聚苯乙烯 | 513 | 448 | 0.87 |
| 聚己二酸己二酯 | 332 | 271 | 0.82 |
| 聚丁二酸乙二酯 | 380 | 303 | 0.78 |
| 聚　丙　烯 | 449 | 393 | 0.88 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 | 540 | 453 | 0.84 |
| 尼　龙　66 | 538 | ~420 | 0.79 |

到某一适当的温度时，晶核形成和晶体生长都有较大的速度，结晶速度出现极大值；此后，虽然晶核形成的速度仍然较大，但是由于晶体生长速度逐渐下降，结晶速度也随之下降。在熔点以上晶体将被熔融，而在玻璃化温度以下，链段被冻结，因此，通常只有在熔点与玻璃化温度之间，高聚物的本体结晶才能发生。

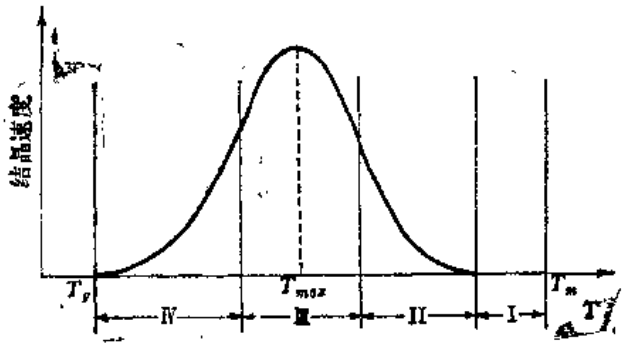



图 2-72　结晶速度-温度曲线分区示意图

根据以上分析和对各种高聚物结晶速度-温度关系的归纳，可以把 $T_g$ 与 $T_m$ 之间的温度范围分成几个区域（见图 2-72）。

Ⅰ区　熔点以下 10—30℃ 范围内，是熔体由高温冷却时的过冷温度区。成核速度极小，结晶速度实际上等于零。

Ⅱ区　从Ⅰ区下限开始，向下 30—60℃ 范围内，随着温度降低，结晶速度迅速增大，温度变化即使只有几度，结晶速度相差可以很大，不易控制。在这个区域中，成核过程控制结晶速度。

Ⅲ区　最大结晶速度出现在这个区域。是熔体结晶生成的主要区域。

Ⅳ区　结晶速度随温度降低迅速下降。结晶速度主要由晶粒生长过程控制。

结晶速度 $G$ 与温度的这种关系，可以用如下的关系式来表示

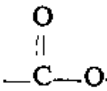
$$G(T)=G_0\exp\left(\frac{-\Delta F_D^*}{RT}\right)\exp\left(\frac{-\Delta F^*}{RT}\right) \tag{2-17}$$

式中 $\Delta F_D^*$ 是链段扩散进入结晶界面所需的活化自由能，$\Delta F^*$ 是形成稳定晶核所需的活化自由能。因而指数第一项又称为迁移项，第二项为成核项。$\Delta F_D^*$ 与结晶温度和 $T_g$ 的差 $T-T_g$ 成反比，$\Delta F^*$ 与熔点和结晶温度的差 $\Delta T=T_m-T$ 的一次方或二次方成反比。因此随着温度的降低，迁移项减少，成核项增加，温度降至 $T_g$ 附近，迁移项迅速减少，迁移项对结晶速度起支配作用，而到熔点附近，成核项迅速减少，成核项对结晶速度起支配作用。

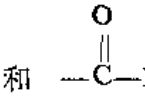
掌握结晶速度与温度关系的规律，对于控制结晶性高聚物的结晶度，以获得所需要的使用性能，有着十分重要的意义。

### 2.4.5　影响结晶速度的其他因素

分子结构的差别是决定不同高聚物结晶速度快慢的根本原因。从本质上说，不同高聚物结晶速度的差别，是因为分子链扩散进入晶相结构所需的活化能，随着分子结构的不同而不同的缘故。虽然目前还不能从理论上全面地比较不同高聚物的结晶速度，但是大量实验事实说明，链的结构愈简单、对称性愈高、链的立体规整性愈好、取代基的空间位阻愈小、链的柔顺性愈大，则结晶速度愈大。例如聚乙烯链简单、对称而又规整，结晶速度很快，即使在液态空气中（−190℃）骤冷，也得不到完全非晶态的样品，与此类似，聚四氟乙烯的结晶速度也很快，脂肪族聚酯和聚酰胺，在结构上相当于在聚乙烯的主链上引入



和



可是结晶速度却比聚乙烯慢得多，这除了由于链的对称性降低外，极性基团的相互作用牵制了链的运动也是一个原因。分子链带有侧基，特别是庞大的侧基，或者主链上含有苯环的，都会使分子链的截面变大，分子链变硬，不同程度地阻碍链段的运动，影响链段在结晶时扩散迁移规整排列的速度，因此全同聚苯乙烯和聚对苯

**表 2-10　几种高聚物在结晶最快的温度下的半结晶期**

| 高聚物 | $t_{1/2}$（秒） | 高聚物 | $t_{1/2}$（秒） |
|---|---|---|---|
| 尼龙 66 | 0.42 | 聚对苯二甲酸乙二酯 | 42.0 |
| 等规聚丙烯 | 1.25 | 等规聚苯乙烯 | 185 |
| 尼龙 6 | 5.0 | 天然橡胶 | $6\times10^3$ |

二甲酸乙二酯的结晶速度比聚乙烯慢得多（表2-10）。

对于同一种高聚物来说，分子量对结晶速度有显著的影响。一般在相同结晶条件下，分子量低时，结晶速度大（图2-73）。因此，为了得到同样的结晶度，分子量高的比分子量低的高聚物需要更长的热处理时间。

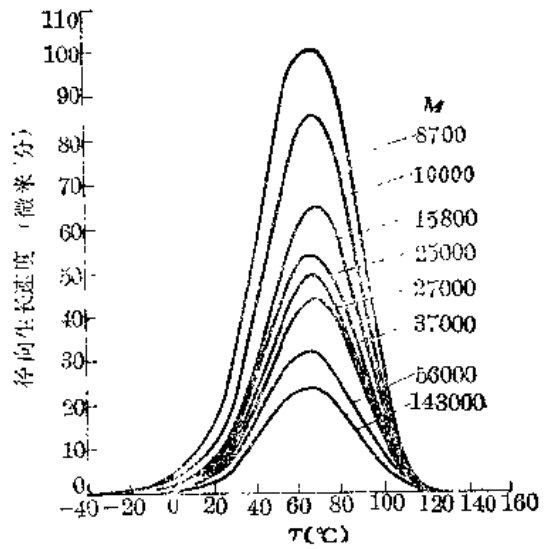



图 2-73　聚甲基硅苯硅氧烷的分子量对球晶生长速度的影响

杂质的存在，对高聚物的结晶过程有很大的影响。有些杂质能阻碍结晶的进行，有些杂质则能促进结晶。惰性的稀释剂的存在，降低了结晶分子的浓度，使结晶速度下降。随着这种杂质浓度的增加，结晶速度单调下降。例如在等规聚合物中加入适量的化学组成相同的无规聚合物，可以使结晶速度降低到需要的水平（见图2-74）。这一现象可被利用来研究那些结晶速度过快的聚合物的结晶行为，研究球晶的结构、形态和生长机理。例如用这种方法可获得结构特别稀疏的球晶（见图2-75），用以研究球晶中径向发射微纤的分枝生长的习性。另一方面，那些能促进结晶的杂质，常常在结晶的过程中起晶核的作用，因而被称为成核剂。加入成核剂可使高聚物结晶速度大大加快，并使球晶变小（见表 2-11）。成核剂已被广泛用于在工业生产中通过加工改进高聚物的性能，因而具有很大的实用价值。

有些溶剂也能明显地促进结晶过程，其中水是最经常遇到的和最难避免的一种溶剂，它的影响更值得注意。

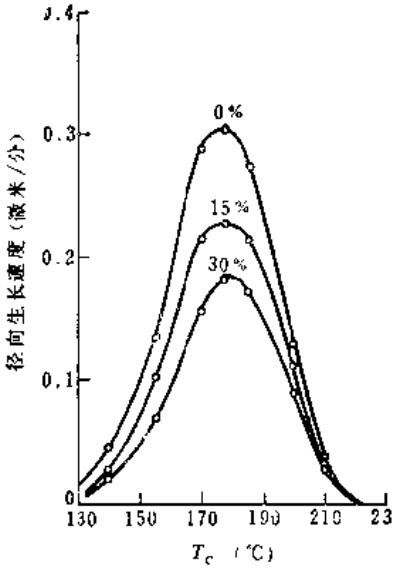



图 2-74　等规聚苯乙烯及其与15%和30%无规聚苯乙烯共混物的径向生长速度对结晶温度的关系

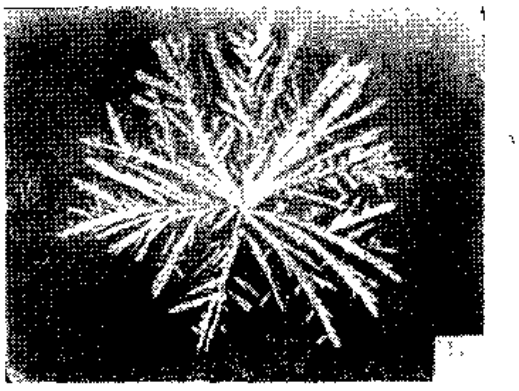


图 2-75　在稀疏的等规聚丙烯球晶中分枝的微纤的偏光显微镜照片
球晶在含90%无规聚丙烯稀释剂的溶体中生长

表 2-11　成核剂对尼龙 6 结晶速度和球晶大小的影响

| 成核剂 | 含量（%） | 在 200℃ 时的结晶速度（分） | 在 150℃ 结晶时球晶的大小（微米） |
|---|---|---|---|
| 尼龙 6 本体 | | 0.05 | 50—60 |
| 尼龙 66 | 0.2 | 0.1 | 10—15 |
| | 1.0 | | 4—5 |
| 对苯二甲酸乙二酯 | 0.2 | 0.154 | 10—15 |
| | 1.0 | | 4—5 |
| 磷酸铅 | 0.05 | 0.154 | 10—15 |
| | 0.1 | | 4—5 |

## 第五节　结晶对高聚物物理机械性能的影响[2-5,10]

### 2.5.1　结晶度概念及其测定方法

结晶高聚物中通常总是同时包含晶区和非晶区两个部分。为了对这种状态作定量的描述，提出了结晶度的概念，作为结晶部分含量的量度，通常以重量百分数 $f_c^w$ 或体积百分数 $f_c^v$ 来表示：

$$f_c^w=\frac{W_c}{W_c+W_a}\times 100\% \tag{2-18}$$

或

$$f_c^v=\frac{V_c}{V_c+V_a}\times 100\% \tag{2-19}$$

式中 $W$ 表示重量，$V$ 表示体积，下标 $c$ 表示结晶，$a$ 表示非晶。

结晶度的概念虽然沿用了很久，但是由于高聚物的晶区与非晶区的界限不明确：在一个样品中，实际上同时存在着不同程度的有序状态，这自然要给准确确定结晶部分的含量带来困难，由于各种测定结晶度的方法涉及不同的有序状态，或者说，各种方法对晶区和非晶区的理解不同，有时甚至会有很大的出入。表 2-12 给出几种试样用不同方法测得的结晶度数据，可以看到，不同方法得到的数据的差别远远超过测量的误差。（对有一些试样，如聚乙烯和结晶的顺 1，4-聚异戊二烯，不同方法又都能得到比较一致的结晶度数值。）因此，在指出某种高聚物的结晶度时，通常必须具体说明测量方法。因为现在还不能清楚地指明各种测量方法涉及何种有序状态，结晶度一般是以测定方法来表征的，如 X 射线结晶度、密度结晶度、红外结晶度等。

表 2-12　用不同方法测得的结晶度的比较

| 方法 | 纤维素（棉花）的结晶度（%） | 未拉伸涤纶的结晶度（%） | 拉伸过的涤纶的结晶度（%） | 低压聚乙烯的结晶度（%） | 高压聚乙烯的结晶度（%） |
|---|---|---|---|---|---|
| 密度法 | 60 | 20 | 20 | 77 | 55 |
| X 射线分析 | 80 | 29 | 2 | 78 | 57 |
| 红外光谱法 | — | 61 | 59 | 76 | 53 |
| 水解法 | 93 | — | — | — | — |
| 甲酰化法 | 87 | — | — | — | — |
| 氘交换法 | 56 | — | — | — | — |

尽管结晶度的概念缺乏明确的物理意义，结晶度的数值随测定的方法而异，但是为了描述高分子的聚集态结构或加工过程中结构的变化情况，为了比较各种结构状况对聚合物物理性质的影响，结晶度的概念还是不可少的。

可以用来测定结晶度的方法不少，其中最常用的和最简单的方法是比容法（或称密度法）。这种方法的依据是：分子在结晶中作有序密堆积，使晶区的密度 $\rho_c$ 高于非晶区的密度 $\rho_a$，或晶区的比容 $v_c$ 小于非晶区的比容 $v_a$。如果采用两相结构模型，并假定比容有加和性，即部分结晶高聚物试样的比容 $v$ 等于晶区的比容和非晶区比容的线性加和

$$v = f_c^w v_c + (1 - f_c^w) v_a \tag{2-20}$$

则

$$f_c^w = \frac{v_a - v}{v_a - v_c} = \frac{(1/\rho_a) - (1/\rho)}{(1/\rho_a) - (1/\rho_c)} \tag{2-21}$$

与此类似，从密度的线性加和假定出发，有

$$\rho = f_c^v \rho_c + (1 - f_c^v) \rho_a \tag{2-22}$$

$$f_c^v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \tag{2-23}$$

式中的 $v$ 和 $\rho$ 分别是高聚物试样的比容和密度。它们可以用密度梯度管来测量：密度梯度管里装有两种比重不同的互溶液体，混合液必须能使被测试样浸润，而又不使它溶解、溶胀或与之发生反应。由于密度梯度管比较细长，比重不同的两种液体在管内相互扩散较慢，可以形成相对稳定的自上而下的密度梯度。测量时，先作好密度-高度的标准曲线，从试样在管内高度的测量，即可知试样的密度。完全非晶试样的比容 $v_a$ 和密度 $\rho_a$，可从熔体的比容-温度曲线外推到测量温度而得到，也可以直接从熔体淬火获得完全非晶试样测得。完全结晶物质的比容 $v_c$ 和密度 $\rho_c$ 往往由晶体结构参数进行计算。如果晶胞的体积（从晶胞参数计算）为 $V_c$，每个晶胞中含有第 $i$ 种原子量为 $A_i$ 的原子 $N_i$ 个，则有

$$\rho_c = \frac{1}{v_c} = \frac{(\sum_i N_i A_i)/\widetilde{N}}{V_c} \tag{2-24}$$

式中 $\widetilde{N}$ 为阿佛加德罗常数。大多数高聚物的 $v_c$、$\rho_c$ 和 $v_a$、$\rho_a$ 的值都已由前人测出，通常可以从手册或文献中查得，表 2-13 列出了一些常见高聚物的数据，可供参考。

**表 2-13 结晶性高聚物的密度**

| 高聚物 | $\rho_c$（克/厘米³） | $\rho_a$（克/厘米³） | $\rho_c/\rho_a$ | 高聚物 | $\rho_c$（克/厘米³） | $\rho_a$（克/厘米³） | $\rho_c/\rho_a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 聚乙烯 | 1.00 | 0.85 | 1.18 | 聚三氟氯乙烯 | 2.19 | 1.92 | 1.14 |
| 聚丙烯 | 0.95 | 0.85 | 1.12 | 聚四氟乙烯 | 2.35 | 2.00 | 1.17 |
| 聚丁烯 | 0.95 | 0.86 | 1.10 | 尼龙 6 | 1.23 | 1.08 | 1.14 |
| 聚异丁烯 | 0.94 | 0.86 | 1.09 | 尼龙 66 | 1.24 | 1.07 | 1.16 |
| 聚戊烯 | 0.92 | 0.85 | 1.08 | 尼龙 610 | 1.19 | 1.04 | 1.14 |
| 聚丁二烯 | 1.01 | 0.89 | 1.14 | 聚甲醛 | 1.54 | 1.25 | 1.25 |
| 顺-聚异戊二烯 | 1.00 | 0.91 | 1.10 | 聚氧化乙烯 | 1.33 | 1.17 | 1.19 |
| 反-聚异戊二烯 | 1.05 | 0.90 | 1.16 | 聚氧化丙烯 | 1.15 | 1.00 | 1.15 |
| 聚乙炔 | 1.15 | 1.00 | 1.15 | 聚对苯二甲酸乙二酯 | 1.46 | 1.33 | 1.10 |
| 聚苯乙烯 | 1.13 | 1.05 | 1.08 | 聚碳酸酯 | 1.31 | 1.20 | 1.09 |
| 聚氯乙烯 | 1.52 | 1.39 | 1.10 | 聚乙烯醇 | 1.35 | 1.26 | 1.07 |
| 聚偏氟乙烯 | 2.00 | 1.74 | 1.15 | 聚甲基丙烯酸甲酯 | 1.23 | 1.17 | 1.05 |
| 聚偏氯乙烯 | 1.95 | 1.66 | 1.17 | 平均 | | | 1.13 |

其他比较常用的结晶度测量方法有X射线分析法、量热法、和红外光谱法(详见第九章)等。X射线结晶度是根据晶区和非晶区所造成的衍射点或弧和弥散环的强度来计算的；量热法测结晶度是以试样晶区熔融时吸收的熔融热与完全结晶试样或已知结晶度的标准试样的熔融热的对比来计算的；红外结晶度则是根据红外光谱上结晶（或非晶）特征谱带的吸收强度与完全结晶和完全非晶试样的吸收强度的差别来推算的。此外，还有一些间接的方法，一般是基于晶相和非晶相中发生化学反应或物理变化的差别来进行测量的。

### 2.5.2 结晶度大小对高聚物性能的影响

同一种单体，用不同的聚合方法或不同的成型条件可以制得结晶的或不结晶的高分子材料。虽然结晶高聚物与非晶态高聚物在化学结构上没有什么差别，但是它们的物理机械性能却有相当大的不同。例如聚丙烯，由于聚合方法的不同，可以制得无规立构的聚丙烯和等规的聚丙烯：前者不能结晶，在通常温度下是一种粘稠的液体或橡胶状的弹性体，无法作塑料使用；而后者却有较高的结晶度，熔点为176℃，具有一定的韧性和硬度，是很好的塑料，甚至可纺丝成纤。又如聚乙烯醇，它含有大量的羟基，对水有很大的亲和力。普通的聚乙烯醇结晶度较低，在一块试样中只有1/3的部分能够结晶，由于它的结晶程度低，所以遇热水就要溶解。如果将聚乙烯醇在230℃热处理85分钟，其结晶度可提高到65%左右，它的耐热性和耐溶剂侵蚀性都提高了，在90℃的热水中溶解很少。但这种聚乙烯醇纤维还不能作为民用衣料。必须采取缩醛化以减少羟基，使耐水温度提高到115℃。如果用定向聚合的方法合成等规聚乙烯醇，这种聚乙烯醇的结晶度很高，不经过缩醛化也能制成性能相当好的耐热水的合成纤维。再如聚乙烯是分子量较大的直链烃，它不溶解在烃类中也是由于聚乙烯结晶的缘故，结晶可以提高它们的耐热性和耐溶剂侵蚀性。所以对于塑料和纤维，通常希望它们有合适的结晶度。对于橡胶当然不希望它有很好的结晶性，因为结晶后将使橡胶硬化而失去弹性。例如汽车轮胎，在北方的冰天雪地里，有时就会因橡胶的结晶而爆裂；但是在拉伸情况下的少量结晶，又能使它具有较高的机械强度，如果完全不结晶则强度不好。

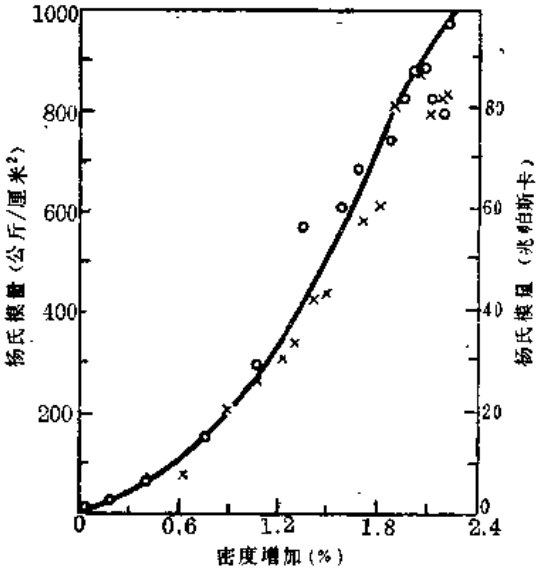


图2-76 结晶对未硫化橡胶的模量的影响

下面分几个方面来讨论。

力学性能 结晶度对高聚物力学性能的影响，要视高聚物的非晶区处于玻璃态还是橡胶态而定。因为就力学性能而言，这两种状态之间的差别是很大的。例如弹性模量，晶态与非晶玻璃态的模量事实上是十分接近的，而橡胶态的模量却要小几个数量级（表2-14）。因而当非晶区处在橡胶态时，高聚物的模量将随着结晶度的增加而升高，定量关系如图2-76所示。硬度也有类似的情况。在玻璃化温度以下，结晶度对脆性的影响较大，当结晶度增加，分子链排列趋紧密，孔隙率下降，材料受到冲击后，分子链段没有活动的余地，冲击强度降低。在玻璃化温度以上，结晶度的增加使分子间的作用力增加，因而抗张强度提

高，但断裂伸长减小；在玻璃化温度以下，高聚物随结晶度增加而变得很脆，抗张强度下降。另外，在玻璃化温度以上，微晶体可以起物理交联作用，使链的滑移减小，因而结晶度增加可以使蠕变和应力松弛降低。下面把结晶度增加时对力学性质的影响列于表2-15。

**表 2-14　聚合物在不同状态下的弹性模量值**

| 状态 | 弹性模量 | |
|---|---|---|
| | （达因/厘米²） | （帕斯卡） |
| 非晶橡胶态 | $10^7$ | $10^6$ |
| 非晶玻璃态 | $10^{11}$ | $10^{10}$ |
| 晶态 | $10^{12}$ | $10^{11}$ |

**表 2-15　结晶度增加时，诸力学性质的变化趋势**

| 状态 | 温度 | 弹性模量 | 硬度 | 冲击强度 | 拉伸强度 | 伸长率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 皮革态 | $T_m-T_g$ | ↑ | ↑ | （↓） | ↑ | ↓ |
| 硬结晶态 | $<T_g$ | — | — | ↓ | ↓ | — |

注：符号：↑上升，↓下降，—变化不大，（↓）稍有下降。

例如聚四氟乙烯的 $T_m=327℃$，$T_g=115℃$。用淬火的办法（使制件从烧结温度370—380℃迅速冷却越过最大结晶速度的温度范围），可以降低制件的结晶度。表2-16是在 $T_g$ 以下的一系列温度，测量其三种主要力学性质的结果，与未淬火试样(结晶度较高)比较，可以看出淬火处理有利于提高抗张强度。

**表 2-16　聚四氟乙烯力学性能与结晶度的关系（1公斤/厘米² = 9.807×10⁴ 帕斯卡）**

| 温度（℃） | 弯曲弹性模量（公斤/厘米²） | | 拉伸强度（公斤/厘米²） | | 相对断裂伸长率（%） | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 淬火 | 未淬火 | 淬火 | 未淬火 | 淬火 | 未淬火 |
| -40 | 11300 | 23900 | 500 | 300 | 100 | 70 |
| -20 | 9800 | 23300 | 440 | 325 | 160 | 100 |
| 0 | 7400 | 18100 | 330 | 300 | 190 | 150 |
| +20 | 4700 | 8500 | 250 | 200 | 400 | 470 |
| +40 | 4000 | 5100 | 240 | 180 | 500 | 650 |
| +80 | 2180 | 3800 | 200 | 135 | 500 | 600 |
| +100 | | | 190 | 115 | 480 | 540 |

又如聚乙烯在室温下，非晶区处于橡胶态，表2-17说明，随着结晶度的增加，其拉伸强度和硬度有较大的升高，而冲击强度和断裂伸长率明显下降。

**表 2-17　不同结晶度的聚乙烯的性能**

| 结晶度（%） | 65 | 75 | 85 | 95 |
|---|---|---|---|---|
| 相对密度 | 0.91 | 0.93 | 0.94 | 0.96 |
| 熔点(℃) | 105 | 120 | 125 | 130 |
| 拉伸强度（兆帕斯卡） | 14 | 18 | 25 | 40 |
| 伸长率(%) | 500 | 300 | 100 | 20 |
| 冲击强度（千焦/米²） | 54 | 27 | 21 | 16 |
| 硬度 | 130 | 230 | 380 | 700 |

必须注意的是，结晶对高聚物力学性能的影响，还与球晶的大小有密切的关系。即使结晶度相同，球晶的大小和多少也能影响性能；而且对不同高聚物，影响的趋势也可能不同，这使结晶度对高聚物力学性质的影响变得更复杂。

〈密度与光学性质〉晶区中的分子链排列规整，其密度大于非晶区，因而随着结晶度的增加，高聚物的密度增大。从大量高聚物的统计发现，结晶和非晶密度之比的平均值约为1.13（见表2-13），即 $\rho_c/\rho_a=1.13$。因此，只要测量未知样品的密度，就可以利用下式粗略地估计结晶度 $f_c$：

$$\frac{\rho}{\rho_a}=1+0.13\,f_c \tag{2-25}$$

物质的折光率与密度有关，因此高聚物中晶区与非晶区的折光率显然不同。光线通过结晶高聚物时，在晶区界面上必然发生折射和反射，不能直接通过。所以两相并存的结晶高聚物通常呈乳白色，不透明，例如聚乙烯、尼龙等。当结晶度减小时，透明度增加。那些完全非晶的高聚物，通常是透明的，如有机玻璃、聚苯乙烯等。

如果一种高聚物，其晶相密度与非晶密度非常接近，光线在晶区界面上几乎不发生折射和反射。或者当晶区的尺寸小到比可见光的波长还小，这时光也不发生折射和反射。所以，即使有结晶，也不一定会影响高聚物的透明性。例如聚4-甲基-1-戊烯，它的分子链上有较大的侧基，使它结晶时分子排列不太紧密，晶相密度与非晶密度很接近，是透明的结晶高聚物。对于许多结晶高聚物，为了提高其透明度，可以设法减小其晶区尺寸，例如等规聚丙烯，在加工时用加入成核剂的办法，可得到含小球晶的制品，透明度和其他性能有明显改善。

〈热性能〉对作为塑料使用的高聚物来说，在不结晶或结晶度低时，最高使用温度是玻璃化温度。当结晶度达到40%以上后，晶区互相连接，形成贯穿整个材料的连续相，因此在 $T_g$ 以上，仍不至软化，其最高使用温度可提高到结晶熔点。

〈其他性能〉由于结晶中分子链作规整密堆积，与非晶区相比，它能更好地阻挡各种试剂的渗入。因此，高聚物结晶度的高低，将影响一系列与此有关的性能，如耐溶剂性（溶解度），对气体、蒸汽或液体的渗透性，化学反应活性等等。

### 2.5.3 结晶高聚物的加工条件-结构-性质的互相关系

结晶高聚物的物理和化学性质与结晶度、结晶形态及结晶在材料中的织态有关，而这些结构的变化又取决于加工成型的条件。虽然这给结晶聚合物的加工和应用带来了一定的复杂性，但是当人们弄清楚这三者之间的关系之后，应用已经掌握的规律，可以在很大范围内改变结晶高聚物材料的性能。

以聚三氟氯乙烯为例。其熔点为210℃。如果缓慢冷却，结晶度可达85—90%，可是

表2-18 不同结晶度的聚三氟氯乙烯的性能

| 性能 | 中等结晶度 | 低结晶度 | 性能 | 中等结晶度 | 低结晶度 |
|---|---|---|---|---|---|
| 相对密度 | 2.13 | 2.11 | 伸长率 | 125% | 190% |
| 硬度（布氏）（兆帕斯卡） | 120—130 | 90—100 | 拉伸强度（兆帕斯卡） | 35—40 | 30—35 |
| 弯曲弹性模量（兆帕斯卡） | 1800 | 1300 | 冲击强度（千焦/米²） | 17 | 37 |

淬火的试件，结晶度只有 35—40% 左右，这种结晶含量不同的产品可以有不同的性能，如表 2-18 所示。

聚三氟氯乙烯由于其耐腐蚀性特好，常将其涂于化工容器的表面以防止腐蚀。但如何使保护膜具有好的机械强度，结晶度的控制是重要的一环：结晶含量高的产品，其密度、硬度、刚性均高而冲击性能较差。为提高其韧性，可通过淬火处理，以获得低结晶度涂层。聚三氟氯乙烯在 120℃ 以下，结晶速度很小；如超过 120℃，结晶速度就要增加，因此长期在 120℃ 以下工作的零件不会变脆。这就是为什么对韧性要求较高的聚三氟氯乙烯零件，不能在 120℃ 以上长期工作的原因。

聚乙烯在不同温度下，可以得到不同的结晶度（见表 2-19），而不同结晶度的聚乙烯具有不同的综合性能（见表 2-17）。作为薄膜材料使用时，一般希望有较好的韧性和透明度，结晶度宜低；作为塑料使用，则要求有足够的抗张强度和刚性，结晶度要高些为好。除了选择不同原料外，还需要在加工时加以控制。

**表 2-19　不同温度结晶的聚乙烯的结晶度**

| 温　度　(℃) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 90 | 100 | 105 | 110 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 结 晶 度　(%) | 55 | 55 | 55 | 55 | 50 | 45 | 40 | 35 | 25 |

在聚酯纤维的生产过程中，也发现结晶度的控制对其性能有较大的影响，当熔化的聚酯从喷丝头出来后若能迅速均匀地冷却，其结晶速率慢，结晶度就低，结晶度低的纤维在牵伸时可能达到的牵伸倍数就比较大，使高分子链的取向性好，整个纤维的性能比较均匀，所以要严格控制纺丝吹风窗的温度。

### 2.5.4　分子量等因素对结晶高聚物的聚集态结构的影响[14]

近年来，L.Mandelkern 等进行了系统研究，证明在分子量与结晶聚合物的聚集态结构之间存在有规律的对应关系。因此，分子量通过对聚集态结构的影响，将进而影响结晶高聚物的一系列性质。

当用一组线型聚乙烯分级样品，通过在不同温度下等温结晶或用淬火剂快速冷却结晶时，发现不同分子量样品的密度结晶度呈现有规律的变化，分子量大于某一数值以上的样品，结晶度随分子量增加单调下降，一直到很高的分子量，最后趋于某一极限值。图 2-77

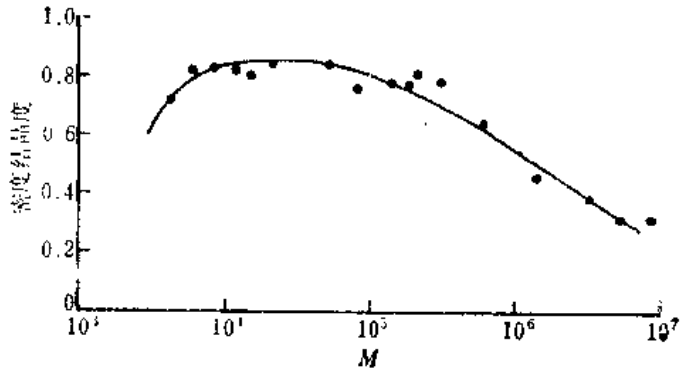



图 2-77　线型聚乙烯 130℃ 等温结晶未冷却时密度结晶度对分子量的关系

是在130℃等温结晶后，不降温而直接在该温度下测量样品在此条件下可能达到的最高结晶度。可以看到，分子量在$10^5$以下，结晶度几乎维持不变，超过$10^5$后，结晶度随分子量增加单调下降，分子量超过$10^6$后，下降速度减慢，逐渐趋于0.25—0.30的渐近值。图2-78是另外两种结晶方式的结果，也呈现相似的规则变化，只是结晶度（密度）开始下降出现在较低的分子量范围。用聚甲醛样品进行研究也观察到类似的对分子量和结晶条件的依赖关系。

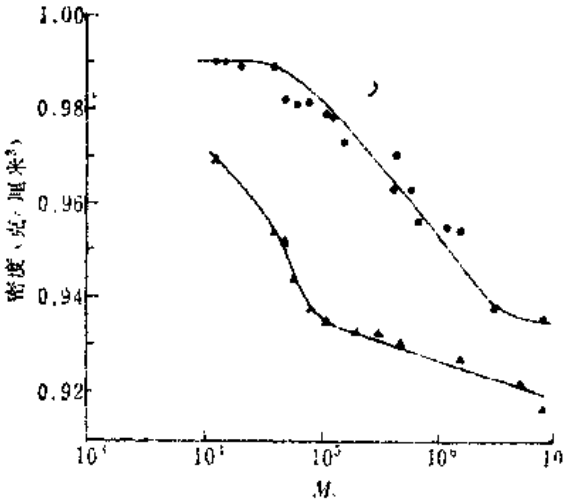



图2-78 线型聚乙烯密度（室温测量）对分子量的关系

● 在130℃等温结晶 ▲ 快速冷却结晶

对聚乙烯样品的结构的进一步研究结果表明，随着分子量的增大，样品的聚集态结构也发生有规律的变化，内部的片晶的堆砌状况随分子量和结晶条件而变化，出现了从完善的球晶结构（*a*），经依次退化的球晶结构（*b*）、（*c*），细棒状或棒状堆积的（*d*），直到短棒状或片状的（*g*）或无规取向的片晶（*h*）等各种结构状态（见图2-79 *a*、*b*）。从图上可以看到，各种结构状态出现在一定的分子量和结晶条件共同限定的区域内，球晶结构并不总是出现，而是有条件的。归纳以上分子量和结晶温度对结晶聚合物聚集态结构的影响，如果再考虑分子链支化的影响，我们可以作一张三维立体图（图2-80），图上球晶只出现在诸曲线所在的曲面下的空间范围内。

对结晶样品的宽线质子核磁共振谱测量结果的分析，不仅可以计算出样品中结晶和非

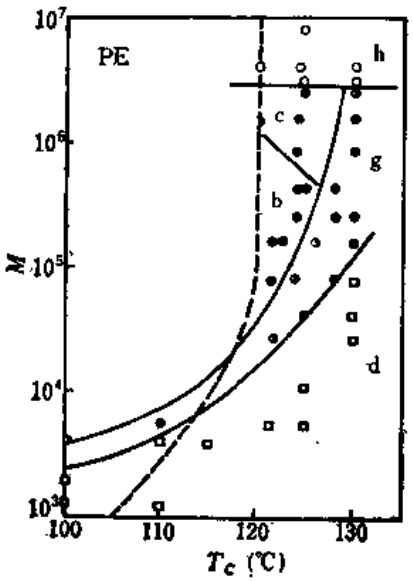



图2-79a 各种分子量的线型聚乙烯级分的等温结晶形态分布图

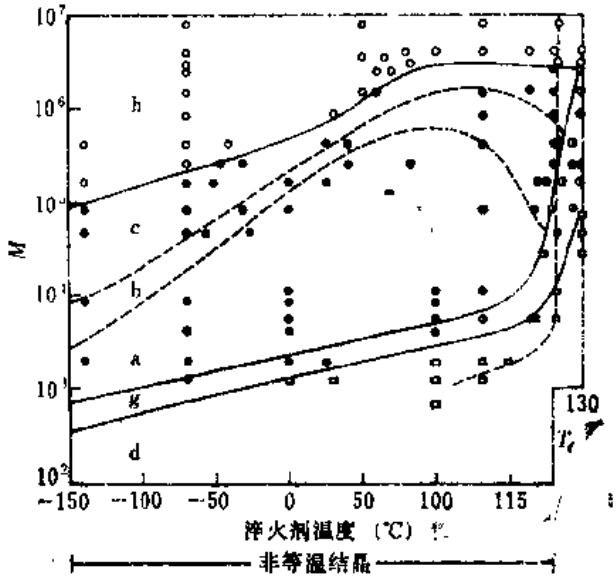



图2-79b 各种分子量级分的线型聚乙烯快速降温结晶形态的分布图，右侧狭条是a图的缩小图

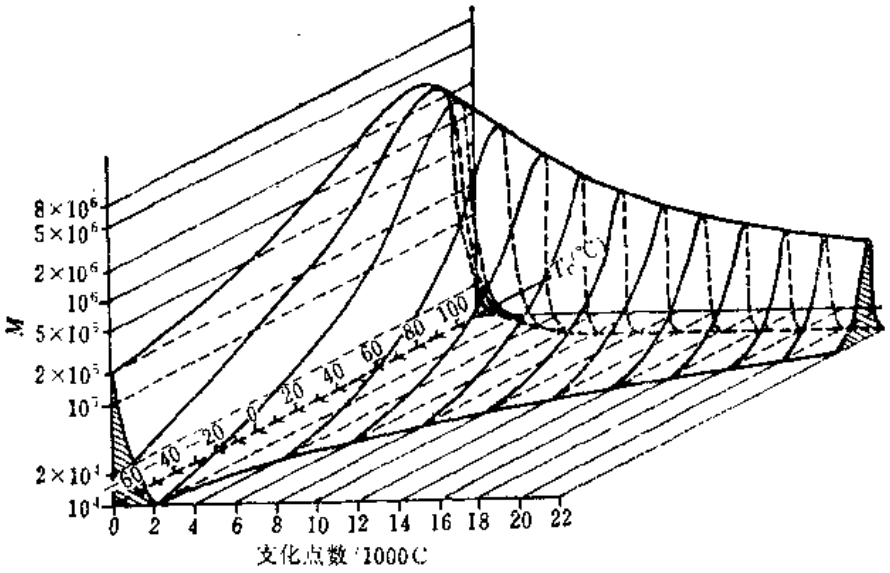



图 2-80　聚乙烯非等温结晶形态的三维分布示意图

晶区的含量，还可以定量地估算晶区与非晶区之间界面区的含量。用这种方法对一组不同分子量的线型聚乙烯结晶样品进行测量，结果发现，随着分子量的增大结晶度下降，界面区的含量明显地增加了（见表 2-20）。

表 2-20　聚乙烯的宽线质子核磁共振谱分析结果

| $\overline{M}_n \times 10^3$ | 密度结晶度(%) | HNMR 结果 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 结晶含量 (%) | 非晶含量 (%) | 界面区含量(%) |
| 13.3 | 93.1 | 93.9 | 0.2 | 5.9 |
| 31.8 | 92.2 | 91.9 | 0.2 | 7.9 |
| 90.0 | 86.8 | 87.0 | 3.5 | 9.5 |
| 150.0 | 82.6 | 82.2 | 6.3 | 11.5 |
| 248.0 | 76.1 | 75.5 | 9.1 | 15.4 |
| 431.0 | 75.5 | 74.0 | 10.9 | 15.1 |
| 1000.0 | 67.4 | 67.7 | 15.5 | 16.8 |
| 3000.0 | 63.9 | 63.6 | 18.7 | 17.7 |

## 第六节　结 晶 热 力 学[2-4,10,13,20,22-23]

### 2.6.1　结晶高聚物的熔融与熔点

在通常的升温速度下，结晶高聚物熔融过程的体积(或比热)对温度的曲线如图 2-81 所示，作为对照，同时给出了低分子熔融过程的 $V$ 对 $T$ 曲线。可以清楚地看出，结晶高聚物的熔融过程与低分子既相似又有差别。结晶高聚物的熔融过程与低分子相似，也发生某些热力学函数(如体积、比热等)的突变，然而这一过程并不像低分子那样发生在约 0.2℃左右的狭窄的温度范围内，而有一个较宽的熔融温度范围，这个温度范围通常称为熔限。在这个温度范围内，发生边熔融边升温的现象，而不像低分子那样，几乎保持在某一两相

平衡的温度下，直到晶相全部熔融为止。这就产生了三个问题：结晶高聚物的熔融过程是不是热力学的一级相转变过程？如果是的话，那末结晶高聚物的熔点又如何确定？还有如何解释结晶高聚物的这种特有的熔融过程？

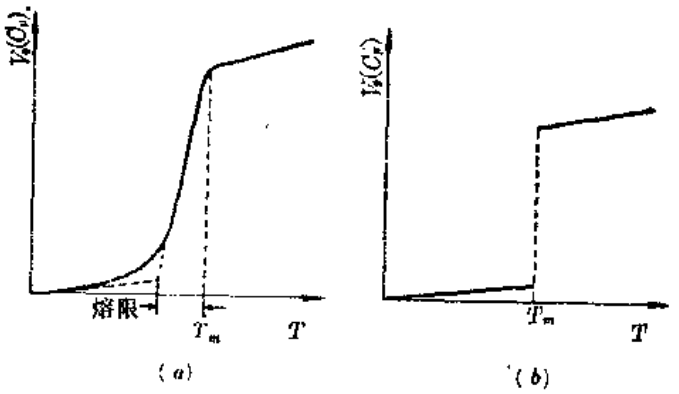



图 2-81　结晶高聚物熔融过程体积（或比热）-温度曲线（a）与低分子（b）的比较

为了弄清楚结晶高聚物熔融过程的热力学本质，对许多结晶高聚物试样作了精心的测量，每变化一个温度，如升温 1℃，便维持恒温直到体积不再改变（大约需 24 小时）后才测定比容值。所得的结果表明，在这样的条件下，结晶高聚物的熔融过程十分接近跃变过程（图 2-82），熔融过程主要发生在 3-4℃ 的较窄的温度范围内，而且在熔融过程的终点，曲线上也出现明确的转折。对于不同结晶条件下获得的同一种高聚物的不同试样，进行类似的测量，结果得到了相同的转折温度（图 2-83）。这些实验事实有力地证明，结晶高聚物的熔化过程是热力学的一级相转变过程，与低分子晶体的熔化现象只有程度的差别，而没有本质的不同。比容-温度曲线上熔融终点处对应的温度为高聚物的熔点。由图 2-83 测得线型聚乙烯的熔点为 137.5±0.5℃。

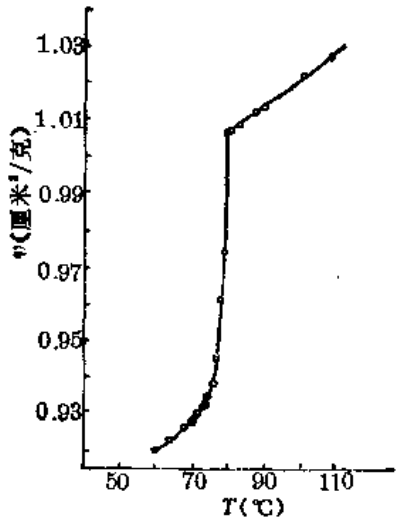



图 2-82　聚己二酸癸二酯的比容-温度曲线

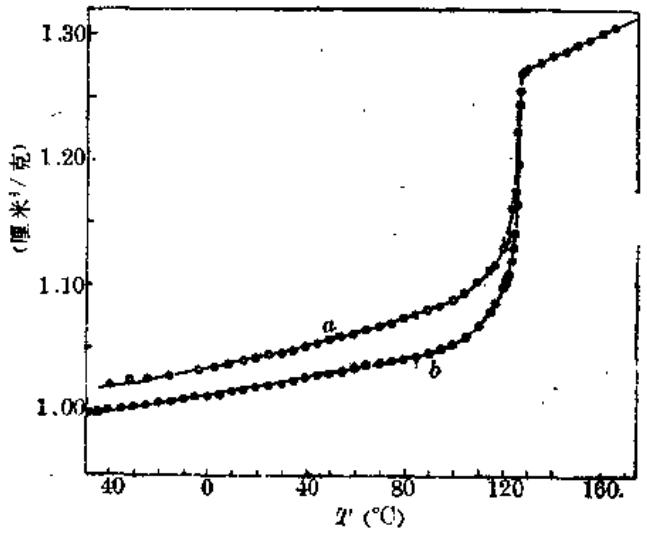



图 2-83　线型聚乙烯的比容-温度曲线

a 熔体缓慢冷却结晶试样；

b 130℃ 结晶 40 天后缓慢冷却的试样

研究结果表明，结晶高聚物熔融时出现边熔融、边升温的现象是由于结晶高聚物中含有完善程度不同的晶体的缘故。结晶时，随着温度降低，熔体的粘度迅速增加，分子链的活动性减小，来不及作充分的位置调整，使得结晶停留在不同的阶段上，比较不完善的晶体将在较低的温度下熔融，而比较完善的晶体则需要在较高的温度下才能熔融，因而在通常的升温速度下，便出现较宽的熔融温度范围。在上述那种缓慢的升温条件下，如不完善的晶体在较低的温度下被破坏时，允许更完善的、因而更稳定的晶体的生成，或者说，在这种缓慢升温的条件下，提供了充分地再结晶的机会。最后，所有较完善的晶体都在较高的温度下和较窄的温度范围内被熔融，因而比容-温度曲线在熔融过程的末了出现了急剧的变化和明显的转折。

原则上说，结晶熔融时发生不连续变化的各种物理性质，如密度、折光指数、热容、透明性等等，都可以利用来测定熔点。除了上面已经指出的观察熔融过程中比容随温度变化的膨胀法之外，利用结晶熔融过程中发生的相当大的热效应也可以测定熔点，这就是差热分析法（简称 DTA 法），还有在它的基础上发展起来的，可以定量测量熔融过程热效应的差动扫描量热法（简称 DSC 法），它们都是目前用以研究结晶高聚物最常用的方法。此外还有利用结晶熔融时双折射消失的偏光显微镜法，利用结晶熔融时 X 射线衍射图上晶区衍射的消失、红外光谱图上以及核磁共振谱上结晶引起的特征谱带的消失的 X 射线衍射法，红外光谱法以及核磁共振法等。

### 2.6.2 结晶温度对熔点的影响

结晶高聚物的熔点和熔限与其结晶形成的温度有关。图 2-84 是橡胶的熔点和熔限与结晶形成温度的关系图。可以看到，结晶温度愈低，熔点愈低而且熔限愈宽，而在较高的温度下结晶，则熔点较高，熔限较窄。

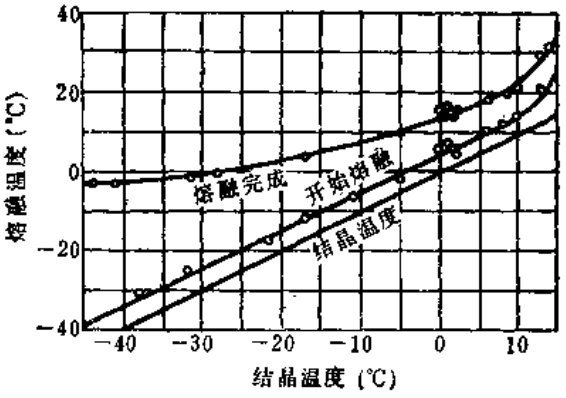


图 2-84 橡胶的结晶温度与熔限的关系

结晶温度对熔点和熔限的这种影响，是由于在较低的温度下结晶时，分子链的活动能力较差，形成的晶体较不完善，完善的程度差别也较大，自然，这样的晶体将在较低的温度下被破坏，即熔点较低，同时熔融温度范围也必然较宽；在较高的温度下结晶时，分子链活动能力较强，形成的结晶比较完善，完善程度的差别也较小，因而晶体的熔点较高而熔限较窄。

### 2.6.3 晶片厚度与熔点的关系

结晶性高聚物成型过程中，往往要作淬火或退火等热处理，以控制制品的结晶度。与此同时，随着结晶条件的不同，将形成晶片厚度和完善程度不同的结晶，它们将具有不同

表 2-21 聚乙烯晶片厚度与熔点数据

| 1 纳米 | 28.2 | 29.2 | 30.9 | 32.3 | 33.9 | 34.5 | 35.1 | 36.5 | 39.8 | 44.3 | 48.3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_m$（℃） | 131.5 | 131.9 | 132.2 | 132.7 | 134.1 | 133.7 | 134.4 | 134.3 | 135.5 | 136.5 | 136.7 |

的熔点。表 2-21 给出了一组晶片厚度对熔点影响的数据，可以看出：结晶的熔点随着晶片厚度的增加而增加。

一般认为，晶片厚度对熔点的这种影响与结晶的表面能有关。高分子晶体表面普遍存在堆砌较不规整的区域，因而在结晶表面上的链将不对熔融热作完全的贡献。晶片厚度越小，单位体积内的结晶物质比完善的单晶将具有较高的表面能。因此，晶片厚度较小的和较不完善的晶体，比其较大的和较完善的晶体的熔点要来得低些。J.I. Lauritzen 和 J.D. Hoffman 1960 年从单晶出发，导出了熔点 $T_m$ 与晶片厚度 $l$ 的关系

$$T_m=T_m^0\left(1-\frac{2\sigma_e}{l\Delta h}\right) \tag{2-26}$$

式中 $T_m$ 和 $T_m^0$ 分别表示晶片厚度为 $l$ 和 $\infty$ 时的结晶熔点，$\Delta h$ 是单位体积的熔融热，$\sigma_e$ 是表面能。显然 $l$ 越小，则 $T_m$ 越低。而 $l\to\infty$ 时，$T_m\to T_m^0$，熔点将达到一个极限值，$T_m^0$ 常称为平衡熔点，一般认为聚乙烯的 $T_m^0$ 约等于 145℃。

熔点与晶片厚度的关系式可以简单推导如下。

对于一个纯物质的多相体系，比 Gibbs 自由能可写为

$$g=u+pv-Ts \tag{2-27}$$

式中 $u$、$v$ 和 $s$ 分别代表在压力为 $p$，温度为 $T$ 时的单位质量的内能、体积和熵。考虑一横截面积为 $A$、密度为 $\rho$ 的无限厚的晶体，其熔点为 $T_m^0$，当温度为 $T_m^0$ 时，晶体熔融，比自由能为 $g_0$。现在假定将晶体分成厚度为 $l$，横截面积为 $A$ 的片晶，每一片晶需要 $2A$ 新的表面和 $2A\,\sigma_e$ 表面自由能（对于高聚物结晶，$\sigma_e$ 是对应于折叠表面的表面自由能）。$2A\,\sigma_e$ 除以片晶质量 $Al\rho$ 得 $2\sigma_e/l\rho$，为每克片晶增加的表面自由能，其结果使熔点下降到 $T_m$。式(2-27) 全微分得

$$dg=du+p\,dv+v\,dp-T\,ds-s\,dT$$

而对于可逆过程，热力学第一、二定律有

$$du=\delta Q-\delta W=T\,ds-p\,dv$$

则

$$dg=v\,dp-s\,dT$$

故

$$(\partial g/\partial T)p=-s$$

再假定 $s$ 在 $T_m^0$ 附近可看作常数，则厚度为 $l$ 的片晶熔融时，两相平衡条件为

$$g_0+s_L(T_m^0-T_m)=g_0+s_c(T_m^0-T_m)+\frac{2\sigma_e}{l\rho} \tag{2-28}$$

用单位体积的熔融热 $\Delta h=\rho T_m^0(s_L-s_c)$ 代入式 (2-28)，并加以整理便得到式 (2-26)，或者写成另一种形式

$$l=\frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h(T_m^0-T_m)} \tag{2-29}$$

从上面推导可以看出，式 (2-26) 或式 (2-29) 的应用是有条件的。首先 $T_m$ 应足够接近 $T_m^0$，以便 $s_L$ 和 $s_c$ 可当作常数，其次 $A\,\sigma_e$ 应远远大于被忽略的侧表面自由能。对于聚合物还有一个附加的关于固体中分子构象的项，由于它比较小，通常可以忽略。

所得的方程提供了一个直接的方法，用以从 $T_m$ 对 $1/l$ 的图的斜率测定重要参数 $\sigma_e$，和从温度坐标上的截距测定 $T_m^0$（见图 2-85）。为了测定某聚合物的这两个参数，实验上只

需测量一组不同条件得到的晶体的熔点和片晶的厚度。但是由于高聚物片晶的亚稳定性，在加热时，这些片晶很容易转变为具有更高熔点的较厚的片晶，使熔点和晶片厚度的准确测量遇到了很大的困难。因为，如果用传统的方法，用尽可能慢的升温速度以便尽量接近热力学平衡的条件下测定熔点，那么在此期间晶片厚度将会发生较大的变化；相反地，如果快速升温，虽可避免熔点测量过程中晶片厚度的变化，但又易于因过热效应而使所得熔点超过真实值。实验中只能在这两方面中寻找折衷条件。通常推荐采用升温速度为 10 开/分，此条件下可得到较为重复的结果，得到的 $\sigma_e$ 值也与其他方法得到的比较一致。

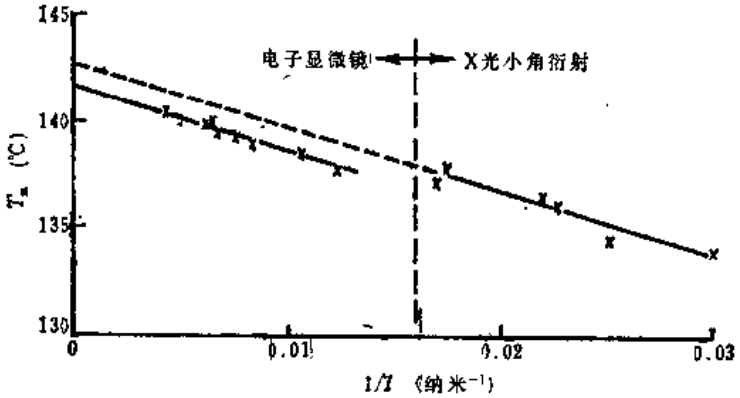



图 2-85　聚乙烯高压伸直链结晶的熔点对晶片厚度作图

### 2.6.4 拉伸对高聚物熔点的影响

熔融纺丝时，总要进行牵伸，以提高纤维的强度。对于结晶高聚物，牵伸能帮助高聚物结晶，结果提高了结晶度，同时也提高了熔点。从热力学观点很容易解释这一现象。因为要使高聚物能自动地进行结晶，必须使结晶过程自由能的变化小于零，$\Delta F<0$。而

$$\Delta F=\Delta H-T\Delta S \tag{2-30}$$

无论任何物质从非晶态到晶态，其中分子的排列是从无序到有序的过程，熵总是减小的，$\Delta S<0$。要使 $\Delta F<0$，必须使 $\Delta H<0$，而且 $|\Delta H|>T|\Delta S|$。某些高聚物从非晶相到晶相，$|\Delta S|$很大，而结晶的热效应 $\Delta H$ 却很小，要使 $|\Delta H|>T|\Delta S|$ 只有两种可能性：①降低 $T$；②降低$|\Delta S|$。但过分降低温度则分子活动有困难，可能变成玻璃态而不结晶，所以应设法降低$|\Delta S|$；在结晶前对高聚物进行拉伸，使高分子链在非晶相中已经具有一定有序性，这样，结晶时相应的 $|\Delta S|$ 也就小了，使结晶能够进行。所以对结晶性高聚物，拉伸有利于结晶，例如天然橡胶在常温下结晶需要几十年，而拉伸时只要几秒钟就能结晶，除去外力则结晶立即熔化。

在熔点时晶相与非晶相达到热力学平衡，$\Delta F=0$，代入式 (2-30)，得

$$T_m=\frac{\Delta H}{\Delta S} \tag{2-31}$$

拉伸使熵变减小，熔点提高。这个结论对拉伸非晶相高聚物而言是正确的，因而拉伸所用的力与熔点之间有一定的关系。

以纤维为例，假定使纤维取向所用的力为 $x$，则 $x$ 与熔点 $T_m$ 的关系是

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T_m}\right)_\rho=-\frac{\Delta S}{\Delta L} \tag{2-32}$$

式中 $x$ 是在温度 $T_m$ 时纤维中取向的晶态与解取向的非晶态之间维持平衡所需的力，$\Delta L$ 和 $\Delta S$ 是熔融时纤维长度的变化和熵的变化，熔融时 $\Delta L$ 是负的，$\Delta S$ 是正的，因此 $\left(\frac{\partial x}{\partial T_m}\right)_p$ 也是正的，这就是说，使纤维取向所用的力愈大则熔点愈高。某些橡胶，例如天然橡胶，在室温未拉伸时是非晶态的，当高倍拉伸时则发生结晶，微晶的熔点由于拉伸比的增加而明显地升高。

### 2.6.5 高分子链结构对熔点的影响

随着科学技术的发展，对耐热材料的需求强有力地推动了耐热高分子材料的研制，和对结构与熔点关系的规律性的研究。

由熔点的热力学定义式（2-31）出发，提高熔点可以从两个方面考虑，一方面是增加熔融热 $\Delta H$，另一方面是减小熔融熵 $\Delta S$。但是必须指出，熔点的高低是由这两个方面因素共同决定的，因此考虑高分子链结构与熔点的关系时，决不能只考虑结构对其中某一方面的影响，而忽略了另一方面，否则将会得出错误的结论。

原则上增加熔融热对提高熔点有利，但是大量结晶高聚物的熔点和熔融热数据（见表2-22）表明，熔融热数值与高聚物的熔点之间并不存在简单的对应关系。许多低熔点的聚合物有高的熔融热值；相反地，为数不少的高熔点的聚合物其熔融热却又不高。而且还须注意，熔融热不能笼统地与分子间相互作用大小相联系，因为熔融热不同于内聚能密度，内聚能是液-气相转变时分子间相互作用变化的量度，而熔融过程是固-液转变，熔融热应是熔融前后分子间相互作用变化的量度。例如，聚酰胺由于形成氢键，分子间的相互作用很强，但是有实验事实表明，红外光谱检测到熔点以上仍然存在部分氢键，即这部分氢键可能对熔融热没有贡献，因此虽然聚酰胺的熔点都比相应的聚酯的熔点高得多，但是有些聚酰胺的 $\Delta H$ 却甚至比相应的聚酯还低。所以，在考虑分子间相互作用大小或熔融热大小对熔点的影响时必须谨慎。

熔融熵的大小决定于熔融时体积变化和分子链可能存在的构象数目的变化。构象数目在晶体中只有一个，在熔体中可有许多个，因此，熔融熵与熔融态下的链构象之间可建立较明确的对应关系，于是通常可以根据高分子链的柔顺性来推测其熔融熵，进而考虑它对高聚物熔点的影响。

下面分别讨论各类高聚物的熔点与其结构的关系。

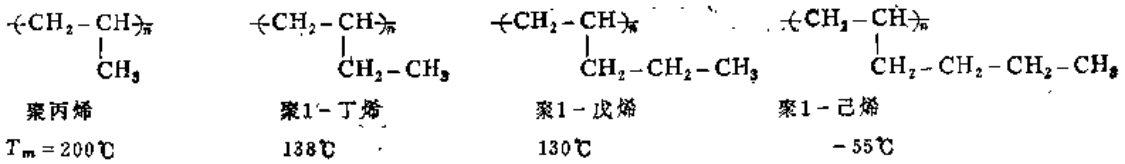
*等规烯类聚合物* 当聚乙烯的次甲基规则地被某一烷基取代时，即为等规聚 $\alpha$-烯烃，由于主链内旋转位阻增加，分子链的柔顺性降低，熔点升高。例如

| $+CH_2-CH_2+_n$ | $+CH_2-CH+_n$ <br> $CH_3$ | $+CH_2-CH+_n$ <br> $CH-CH_3$ <br> $CH_3$ | $+CH_2-CH+_n$ <br> $CH_3-C-CH_3$ <br> $CH_3$ |
|---|---|---|---|
| 聚乙烯 | 聚丙烯 | 聚3-甲基-1-丁烯 | 聚3,3'-二甲基-1-丁烯 |
| $T_m=146℃$ | 200℃ | 304℃ | >320℃ |

但是由于这类聚合物在结晶中均采取螺旋形构象，当正烷基侧链的长度增加时，影响了链间的紧密堆砌，将使熔点下降。例如

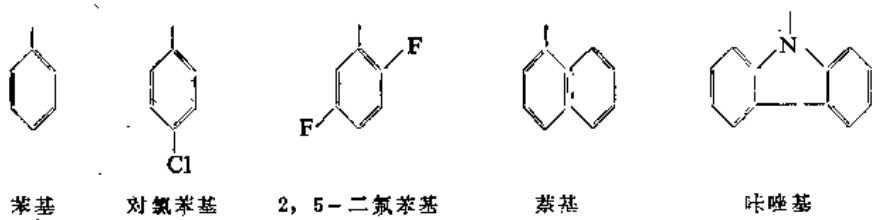
表 2-22 一些结晶高聚物的熔融数据表

| 聚合物 | 熔点 $T_m^0$(℃) | 熔融热 $\Delta H_u$ 卡/摩尔 重复单元 | 熔融热 $\Delta H_u$ 千焦/摩尔 重复单元 | 熔融熵 $\Delta S_u$ 卡/度·摩尔 重复单元 | 熔融熵 $\Delta S_u$ 焦/度·摩尔 重复单元 |
|---|---|---|---|---|---|
| 聚乙烯 | 146 | 960 | 4.02 | 2.3 | 9.6 |
| 聚丙烯（等规） | 200 | 1386 | 5.80 | 2.90 | 12.1 |
| 聚1-丁烯（等规） | 138 | 1676 | 7.01 | 4.06 | 17.0 |
| 聚1-戊烯（等规） | 130 | 1058 | 6.31 | 3.73 | 15.6 |
| 聚4-甲基-1-戊烯 | 250 | 2373 | 9.93 | 4.54 | 19.0 |
| 1,4-聚异戊二烯（顺式） | 28 | 1050 | 4.40 | 3.46 | 14.5 |
| 1,4-聚异戊二烯（反式） | 74 | 3040 | 12.7 | 8.75 | 36.6 |
| 1,4-聚丁二烯（顺式） | 11.5 | 2198 | 9.20 | 7.65 | 32 |
| 1,4-聚丁二烯（反式） | 142 | 1430 | 3.61 | 2.08 | 8.7 |
| 1,4-聚氯丁二烯（反式） | 80 | 2000 | 8.37 | 5.68 | 23.8 |
| 聚异丁烯 | 128 | 2870 | 12.0 | 7.15 | 29.9 |
| 聚苯乙烯（等规） | 243 | 2000 | 8.37 | 3.9 | 16.3 |
| 聚氯乙烯（等规） | 212 | 3040 | 12.7 | 6.27 | 26.2 |
| 聚偏氯乙烯 | 198 | 3780 | 15.8 | 8.02 | 33.6 |
| 聚偏氟乙烯 | 210 | 1599 | 6.69 | 3.31 | 13.8 |
| 聚三氟氯乙烯 | 220 | 1200 | 5.02 | 2.43 | 10.2 |
| 聚四氟乙烯 | 327 | 685 | 2.87 | 1.14 | 4.78 |
| 聚甲醛 | 180 | 1590 | 6.66 | 3.5 | 14.7 |
| 聚氧化乙烯 | 80 | 1980 | 8.29 | 5.35 | 22.4 |
| 聚四氢呋喃 | 57 | 345 | 1.44 | 10.4 | 43.7 |
| 聚六次甲基氧醚 | 73.5 | 5554 | 23.2 | 16.1 | 67.3 |
| 聚八次甲基氧醚 | 74 | 7018 | 29.4 | 20.2 | 84.4 |
| 聚对二甲苯撑 | 375 | 7200 | 30.1 | 11.1 | 46.5 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 | 280 | 6430 | 26.9 | 11.6 | 48.6 |
| 聚对苯二甲酸丁二酯 | 230 | 7600 | 31.8 | 15.1 | 63.2 |
| 聚对苯二甲酸癸二酯 | 138 | 11000 | 46.1 | 27 | 113 |
| 聚己二酸癸二酯 | 79.5 | 10200 | 42.7 | 29 | 121 |
| 聚癸二酸乙二酯 | 76 | 6950 | 29.1 | 19.9 | 83.3 |
| 聚癸二酸癸二酯 | 80 | 12000 | 50.2 | 34 | 142 |
| 聚乙内酯 | 233 | 2649 | 11.1 | 5.26 | 22 |
| 聚β-丙内酯 | 84 | 2170 | 9.1 | 6.09 | 25.5 |
| 聚ε-己内酯 | 64 | 3874 | 16.2 | 11.5 | 48.1 |
| 聚己内酰胺（尼龙6） | 270 | 6220 | 26.0 | 11.7 | 48.8 |
| 聚己二酰己二胺（尼龙66） | 280 | 16226 | 67.9 | 29.4 | 123 |
| 聚辛内酰胺（尼龙8） | 218 | 4253 | 17.8 | 8.60 | 36 |
| 聚壬二酰癸二胺（尼龙109） | 214 | 8800 | 36.8 | 27 | 113 |
| 聚癸二酰癸二胺（尼龙1010） | 216 | 8300 | 34.7 | 17 | 71.2 |
| 聚双酚A碳酸酯 | 295 | 8022 | 33.6 | 14.1 | 59 |
| 三丁酸纤维素 | 207 | 3000 | 12.6 | 8.1 | 33.9 |




侧链长度继续增加时，由于重新出现有序性的堆砌，使熔点回升（见图 2-86）。

当取代基为体积庞大的基团时，如




等，由内旋转的空间位阻，使分子链的刚性增加，从而减小熔融熵，使熔点升高。这类取代基造成的空间位阻越大，熔点升高越多。

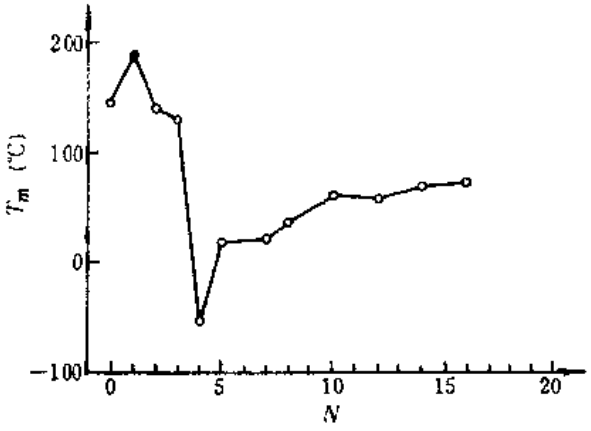



图 2-86 聚 α 烯烃 $\left(CH_2-\underset{\underset{(CH_2)_NH}{|}}{CH}\right)_n$ 的熔点随侧链长度的变化

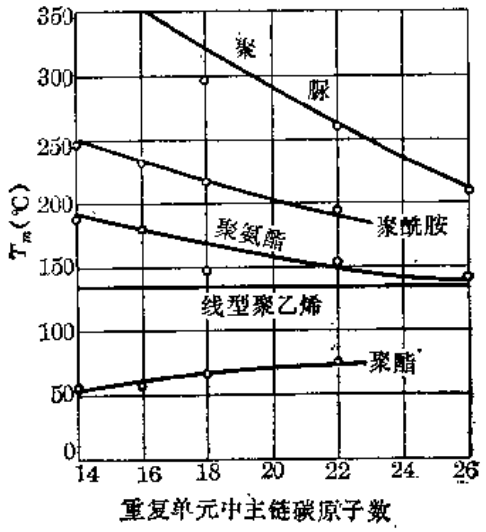



图 2-87 脂肪族同系聚合物熔点的变化趋势

*脂肪族聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚脲* 这几类聚合物的熔点随重复单元的长度的变化呈现统一的总趋势，它们都随重复单元长度的增加逐渐趋近聚乙烯的熔点（见图 2-87）。因为随着重复单元长度的增加，主链上的酯、酰胺、氨基甲酸酯和脲等极性基团的含量逐渐减少，使链的结构逐渐接近聚乙烯的链结构，不管其柔顺性还是链间的相互作用和堆砌密度，都越来越接近于聚乙烯的情况，因而其熔点变化的这种趋势是容易理解的。

关于上述几类聚合物之间的熔点差别，曾有人用生成分子间氢键和氢键的密度来说明聚酰胺、聚氨酯和聚脲的熔点高于聚乙烯以及它们彼此之间的熔点高低顺序，认为氢键的形成主要是增加了熔融热，因而氢键的密度越大，熔点越高。但是如前所述，熔融态中检测到氢键仍然存在，以及聚酰胺和聚酯的熔融热数值相近的事实，不支持这种解释。事实上，分子主链引进上述极性基团之后，也降低了链的柔顺性，特别是熔体中氢键的存在，

进一步限制了许多可能的构象的出现，因而使熔融熵减小，熔点升高。聚酯的低熔点一般认为是由较高的熔融熵造成的，因为在酯基中，碳—氧键的内旋转位阻较碳—碳键小，增加了链的柔顺性。

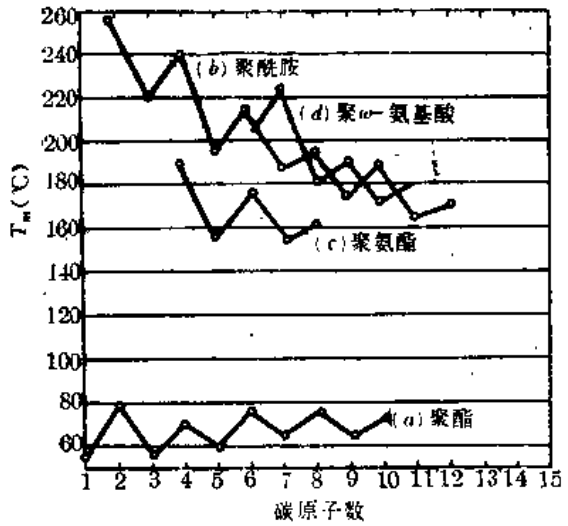
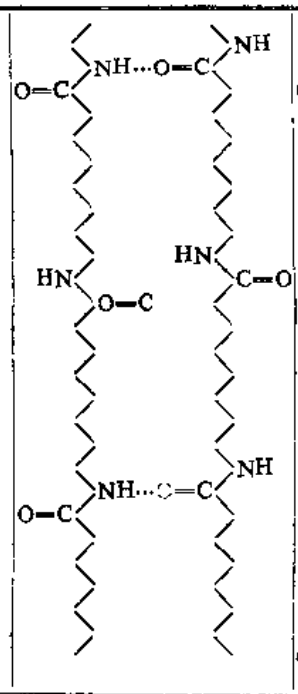
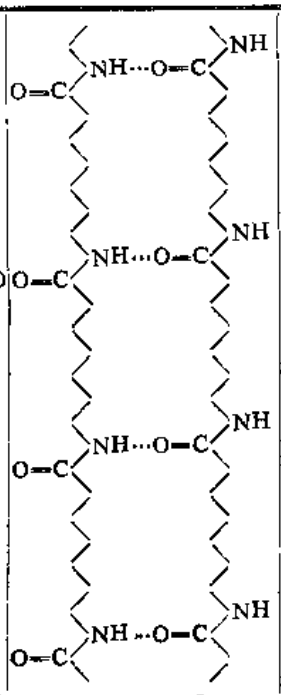
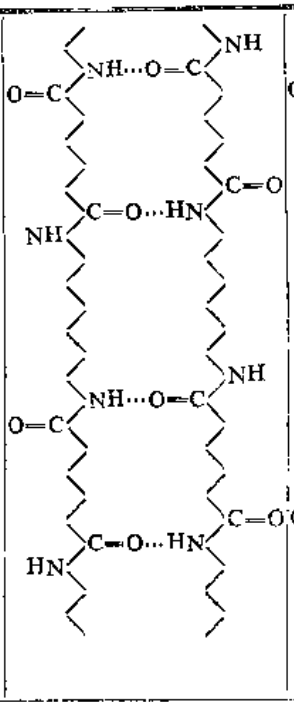
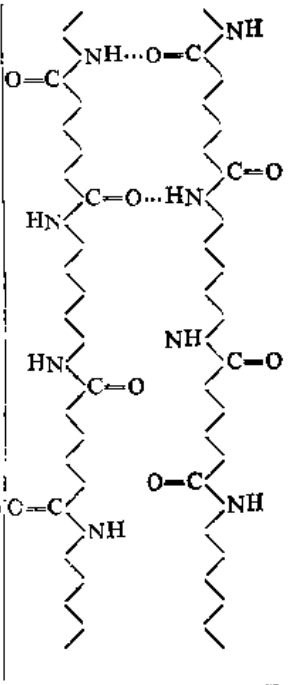



图 2-88　结晶熔点对极性基团间碳原子数的依赖性

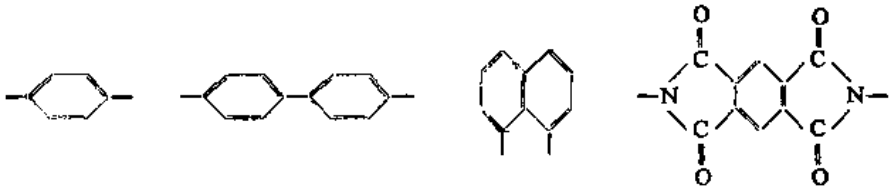
a 与癸二醇形成聚酯的二元酸的碳原子数；
b 与癸二酸形成聚酰胺的二元胺的碳原子数；
c 与丁二醇形成聚氨酯的二异氰酸的碳原子数；
d 聚 ω-氨基酸中ω-氨基酸的碳原子数

较仔细的研究还发现，这几类聚合物的熔点随重复单元长度的变化的总趋势上，还都呈现一种锯齿形变化的特征（见图 2-88）。造成这种现象的原因可能仍然与形成分子间氢键的密度有关。以聚酰胺为例，分子链上的酰胺基团形成氢键的几率与结构单元中碳原子数的奇偶数有关（见表 2-23）。另外一种解释则认为，熔点随重复单元长度变化而上下交替变化的现象，是由不同的晶体结构引起的，即这些聚合物的晶体结构随重复单元中碳原子数的奇偶而交替变化。

表 2-23　聚酰胺链间氢键与重复单元中碳原子数奇偶的关系

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 聚酰胺分子间氢键结构 |  |  |  |  |
| 碳原子数 | 偶数的氨基酸 | 奇数的氨基酸 | 偶酸偶胺 | 偶酸奇胺 |
| 形成氢键数 | 半数 | 全部 | 全部 | 半数 |
| 熔点 | 低 | 高 | 高 | 低 |

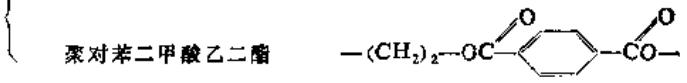
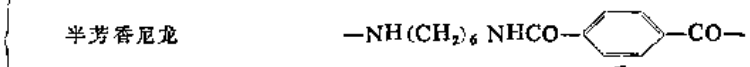
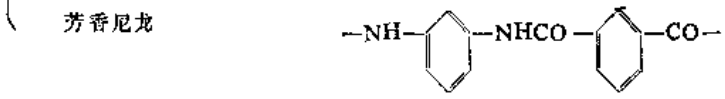
**主链含苯环或其他刚性结构的高聚物** 在主链上含有环状结构或共轭结构的聚合物，都使链的刚性大大增加，这类基因包括

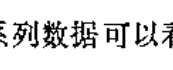


次苯基　　联苯基　　萘　基　　均苯四酸二酰亚胺基

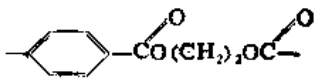
等，这类聚合物都具有较低的熔融熵，因而具有比其对应的饱和脂肪链聚合物高得多的熔点。

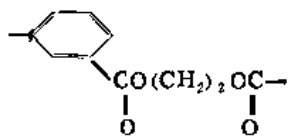
下面给出三组高聚物的结构及熔点数据

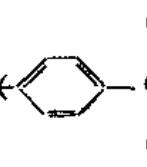
| 聚　合　物 | 重复单元 | $T_m$ |
|---|---|---|
| 聚　乙　烯 | $-CH_2-CH_2-$ | 146℃ |
| 聚对二甲苯撑 |  | 375℃ |
| 聚　苯　撑 |  | 530℃ |
| 聚辛二酸乙二酯 | $-(CH_2)_2-OC-(CH_2)_6-CO-$ | 45℃ |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 |  | 280℃ |
| 尼　龙66 | $-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_6CO-$ | 235℃ |
| 半芳香尼龙 |  | 350℃ |
| 芳香尼龙 |  | 430℃ |

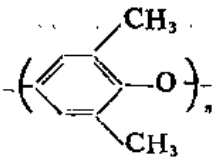
从上面一系列数据可以看出，高分子主链上的对苯撑单元  能特别有效地使主链变得僵硬，因而使熔点升高。

对位芳族高聚物的熔点比相应的间位芳族的熔点要高，这是因为对称的关系，对位基团围绕其主链旋转 180° 后构象似乎不变，而间位基团在转动时构象就不同了，因此间位化合物在自由转动时能得到更多的熵，因而其熔点较低，例如

聚对苯二甲酸乙二酯　  　熔点 280℃

聚间苯二甲酸乙二酯　  　熔点 240℃

双酚 *A* 聚碳酸酯  熔点 295℃，聚苯醚



熔点 481℃，分别比脂肪族聚碳酸酯和聚醚要高得多，也是苯环使分子链变得很刚性的结果。

其他聚合物　聚四氟乙烯具有很高的熔点 327℃，在 380℃ 它的粘度仍高达 $10^{10}$ 帕斯卡秒（即 $10^{11}$ 泊），因此在结晶熔融后，接近其分解温度时还没有可观察到的流动，致使它不能用一般热塑性塑料的方法进行加工。所有这些，都可以从其几乎接近棒状的刚性分子构象（见图 2-33）得到解释。

二烯类的1,4-聚合物都具有较低的熔点，这可能是其链上的孤立双键造成的特别好的链柔顺性和较小的分子间非极性相互作用，导致较大的熔融熵和较小的熔融热的结果。它们的顺式结构聚合物比反式结构聚合物具有更低的熔点，则可从其在结晶中的链构象（见图 2-38）中找到答案。反式聚合物的链取全反式构象，在晶体中可作更为紧密的堆砌，从而得到更大的熔融热。

### 2.6.6　共聚物的熔点

当结晶聚合物的单体与另一单体进行共聚时，如果这个共聚单体本身不能结晶，或者本身虽能结晶，但不能进入原结晶聚合物的晶格，与其形成共晶，则生成共聚物的结晶行为将发生变化，结晶熔点 $T_m$ 与原结晶聚合物的平衡熔点的关系可以用经典的热力学相平衡理论得到

$$\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_m^0}=-\frac{R}{\Delta H_u}\ln P \tag{2-33}$$

式中 $P$ 代表共聚物中结晶单元相继增长的机率，$R$ 是气体常数，$\Delta H_u$ 是每摩尔重复单元的熔融热。这一关系表明，共聚物的熔点与组成没有直接的关系，而是决定于共聚物的序列分布性质。

对于无规共聚物，$P\equiv X_A$，因而

$$\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_m^0}=-\frac{R}{\Delta H_u}\ln X_A \tag{2-34}$$

式中 $X_A$ 是结晶单元的摩尔分数。图 2-89 是一组无规共聚酯和无规共聚酰胺的熔点与组成关系的典型例子。可以看到，如理论所预示的，随着非结晶共聚单体的浓度增加，熔点单调下降，直到一个适当的组成，这时，共聚物的两个组分的结晶熔点相同，达到低共熔点。

对于嵌段共聚物，$P\gg X_A$，有时甚至于趋近于 1，因而这类聚合物大多只有轻微的相对于其均聚物的熔点降低；而对于交替共聚物，则有 $P\ll X_A$，熔点将发生急剧的降低。因此，可以预计具有相同组成的共聚物，由于序列分布不同，其熔点将会有很大的差别。这一结论已被大量实验事实所证实。

图 2-90 中给出一组与各种共聚单体嵌段共聚的聚对苯二甲酸乙二酯的嵌段共聚物的熔点和组成的关系。作为对照，两个相应的无规共聚物的熔点组成关系也一起给出。可以看出，两种不同类型的共聚物的熔点组成关系有非常明显的差别，和上述理论预测相吻合。在嵌段共聚物的曲线上，当共聚单体含量增至很大时，熔点仍然维持不变，并且与共聚单体

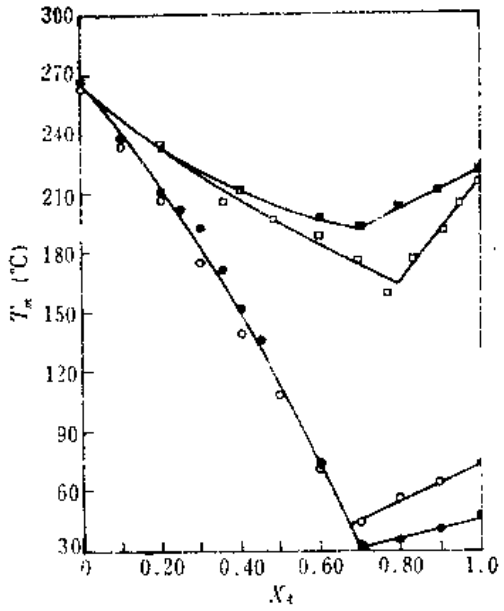



图 2-89　典型无规共聚酯、共聚酰胺的熔点与组成关系

黑圆圈　对苯二甲酸和已二酸与乙二醇的共聚物
圆圈　对苯二甲酸和癸二酸与乙二醇的共聚物
黑方块　己二酸和癸二酸与己二胺的共聚物
方块　己二酸和己二胺与己内酰胺的共聚物

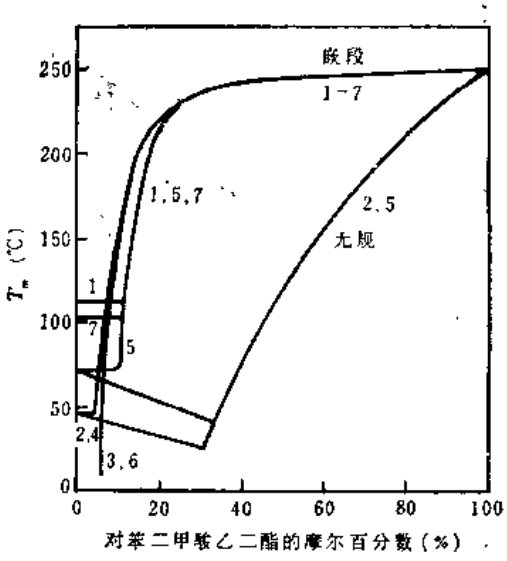



图 2-90　聚对苯二甲酸乙二酯的几种嵌段共聚物的熔点组成关系

1. 聚丁二酸乙二酯；2. 聚己二酸乙二酯；
3. 聚己二酸二甘醇酯；4. 聚壬二酸乙二酯；
5. 聚癸二酸乙二酯；6. 聚邻苯二甲酸乙二酯；
7. 聚间苯二甲酸乙二酯

的化学结构无关。一直到共聚单体含量大到某一组成后，熔点才发生急剧地下降，最后稳定在添加组分的结晶熔点上。

在适当的组成范围，嵌段共聚物的熔点发生大幅度的变化，这给性能控制以大的可变性。例如，一个结晶共聚物通过嵌段共聚可以有效地降低其熔点、模量和拉伸强度等。通过选择适当的共聚单体，还可以在保持所希望的力学性质的同时，提高其他一些性质，如可染性、吸水性或弹性等。如果为了满足加工等目的，需要降低熔点，也可以无规地引入共聚单体。

分子链上出现的结构不规整单元，包括等规聚合物的构型不规整单元（如取代烯烃等规聚合中的旋光构型不规则单元，或二烯类聚合中的顺反构型不规则单元），以及分子链上的支化点等，这些不规则单元对结晶的影响与共聚单元相似，虽然它们在化学上与链上其他单元是一样的（这点与共聚单元不同），但是在此都可作为无规共聚物来处理。图 2-91、2-92 和 2-93 分别是这三种结构不规则单元引起熔点降低的实验结果。可以看到，随着这些单元含量的

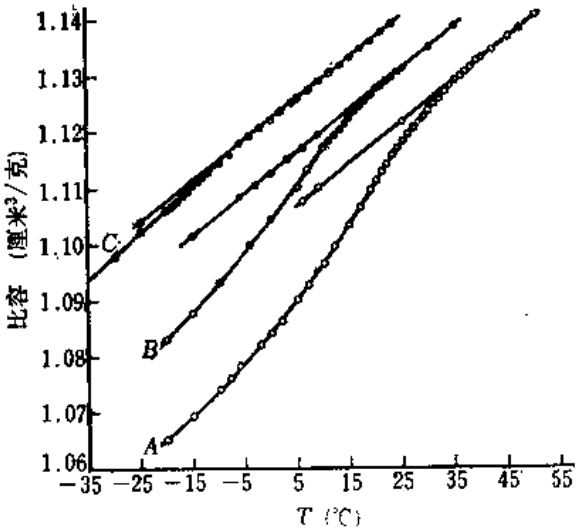



图 2-91　含不同摩尔分数结晶，1，4-反式单元 $X_A$ 的聚丁二烯的熔融

A. $X_A=0.81$；B. $X_A=0.73$；C. $X_A=0.64$。曲线 B 和 C 沿纵坐标任意移动

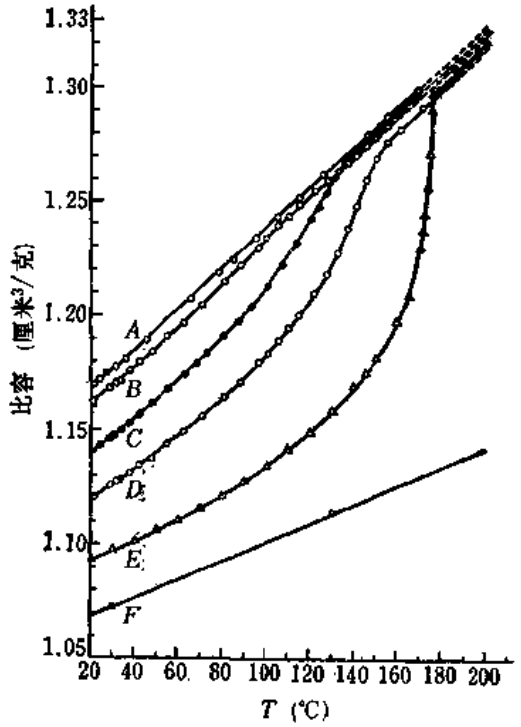



图 2-92 不同等规度的聚丙烯的熔融

A. 乙醚萃取，淬火；B. 戊烷萃取，退火；C. 己烷萃取，退火；D. 三甲基戊烷萃取，退火；E. 整个聚合物，退火；F. 纯结晶聚合物计算值

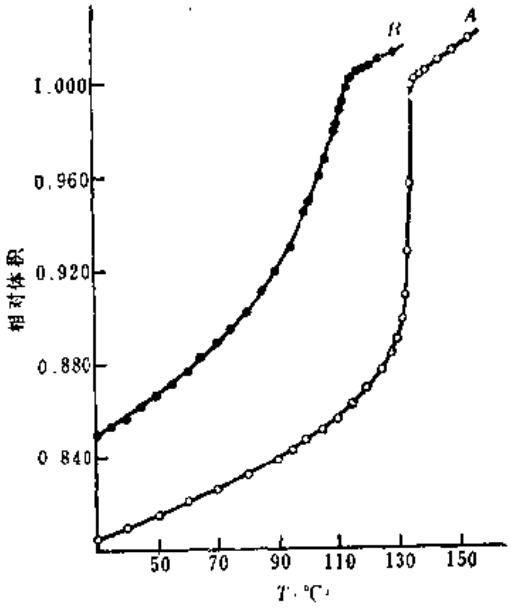



图 2-93 线型聚乙烯 A 和支化聚乙烯 B 的熔融

增加，熔点与结晶度下降，并且熔融过程明显变宽。通常，无规共聚物物的熔限均比均聚物和嵌段共聚物宽，这是结晶对序列长度的要求带来的扩大了的杂质效应的结果。

### 2.6.7 杂质对高聚物熔点的影响

根据经典的相平衡热力学，杂质使低分子晶体熔点降低服从如下关系

$$\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_m^0}=-\frac{R}{\Delta H_u}\ln a_A \tag{2-35}$$

式中 $a_A$ 是含可溶性杂质的晶体熔化后，结晶组分的活度。如果杂质浓度很低，则 $a_A=X_A$。

对于结晶高聚物，各种低分子的稀释剂（包括增塑剂、未聚合单体及其他可溶性添加剂）所造成的熔点降低，也有类似的关系式。如果低分子稀释剂的体积分数为 $\phi_1$，则

$$\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_m^0}=\frac{R}{\Delta H_u}\frac{V_u}{V_1}(\phi_1-\chi_1\phi_1^2) \tag{2-36}$$

式中 $V_u$ 和 $V_1$ 分别是高分子重复单元和低分子稀释剂的摩尔体积，$\chi_1$ 是高分子和稀释剂的相互作用参数（详见第三章），对于溶解能力很好的稀释剂，$\chi_1$ 可为负值，随着溶解能力下降，$\chi_1$ 增大，极限情况 $\chi_1$ 可高到 0.55，可见良溶剂比不良溶剂使高聚物熔点降低的效应更大。

式 (2-36) 已被许多不同聚合物的大量实验事实所证实，式中 $\Delta H_u$ 是链重复单元的特征，而与结晶状态的性质无关。当研究一组不同稀释剂时，一种聚合物可得到相同的 $\Delta H_u$

值。因而这个方程常用来测定高聚物的 $\Delta H_u$ 值。加上平衡熔点数据，重复单元的熔融熵 $\Delta S_u$ 可由式（2-31）计算。

如果把链端当作杂质处理，高分子的分子量对熔点的影响可以表示为

$$\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_m^0}=\frac{R}{\Delta H_u}\frac{2}{P_n} \tag{2-37}$$

式中 $P_n$ 是高聚物的数均聚合度。当分子量较大时，链端的数目很小，对熔点的影响很有限，通常不易觉察；但是当分子量较小时，则这种影响便不可忽视了。例如聚丙烯分子量 $M=30,000$ 时 $T_m=170℃$；$M=2,000$ 时，$T_m=114℃$；而 $M=900$ 时，$T_m=90℃$。

## 第七节　高聚物的取向态结构[5,10,24]

### 2.7.1　高聚物的取向现象

当线型高分子充分伸展的时候，其长度为其宽度的几百、几千甚至几万倍，这种结构上悬殊的不对称性，使它们在某些情况下很容易沿某特定方向作占优势的平行排列，这就是取向。高聚物的取向现象包括分子链、链段以及结晶高聚物的晶片、晶带沿特定方向的择优排列。取向态与结晶态虽然都与高分子的有序性有关，但是它们的有序程度不同。取向态是一维或二维在一定程度上的有序，而结晶态则是三维有序的。

对于未取向的高分子材料来说，其中链段是随机取向的，朝一个方向的链段与朝任何方向的同样多，因此未取向的高分子材料是各向同性的。而取向的高分子材料中，链段在某些方向上是择优取向的，因此材料呈现各向异性。

取向的结果，高分子材料的力学性质、光学性质以及热性能等方面发生了显著的变化。力学性能中，抗张强度和挠曲疲劳强度在取向方向上显著地增加，而与取向方向相垂直的方向上则降低，其他如冲击强度、断裂伸长率等也发生相应的变化。取向高分子材料上发生了光的双折射现象，即在平行于取向方向与垂直于取向方向上的折射率出现了差别，一般用这两个折射率的差值来表征材料的光学各向异性，称为双折射。

$$\Delta n=n_{/}-n_{\perp} \tag{2-38}$$

式中 $n_{/}$ 和 $n_{\perp}$ 分别表示平行于和垂直于取向方向的折射率。取向通常还使材料的玻璃化温度升高，对结晶性高聚物，则密度和结晶度也会升高，因而提高了高分子材料的使用温度。

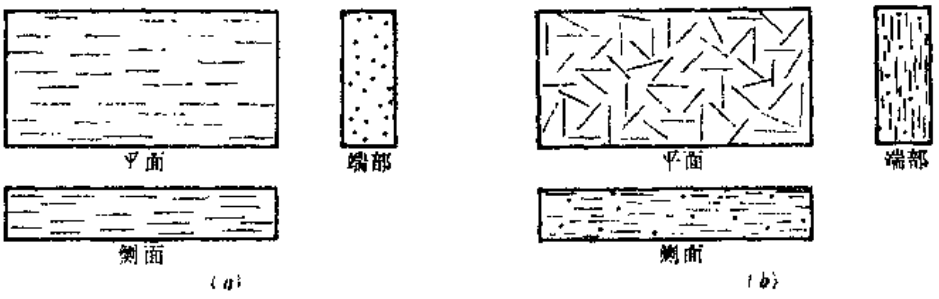



图 2-94　取向薄膜中分子链排列示意图

a——单轴取向；b——双轴取向

取向的高分子材料一般可以分为两类，一类是单轴取向，另一类为双轴取向。单轴取向最常见的例子是合成纤维的牵伸。一般在合成纤维纺丝时，从喷丝孔喷出的丝中，分子链已经有些取向了，再经过牵伸若干倍，分子链沿纤维方向的取向度得到进一步提高。薄膜也可以单轴拉伸取向，但是单轴取向的薄膜，在薄膜平面上出现明显的各向异性，在许多情况下是不理想的，因为在这种薄膜中，分子链只在薄膜平面的某一方向上取向平行排列(如图 2-94 *a*)，取向方向上原子间主要以化学键相连接，而垂直于取向方向则是范德华力，结果薄膜的强度在平行于取向方向虽然有所提高，但垂直于取向方向却下降了(图 2-95)。实际使用中薄膜将在这个最弱的方向上发生破坏，因而实际强度甚至比未取向膜还差。最好是使薄膜双轴取向，使分子链取平行于薄膜平面的任意方向（图 2-94 b），这样的薄膜，在平面上就是各向同性的了。

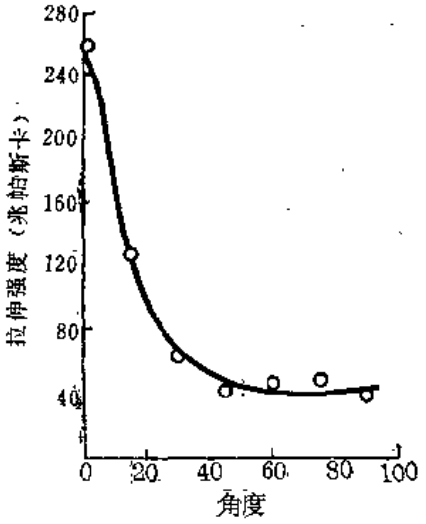



图 2-95　单轴取向涤纶薄膜在各不同方向上的拉伸强度

### 2.7.2　高聚物的取向机理

高分子有大小两种运动单元，整链和链段，因此非晶态高聚物可能有两类取向(图 2-96)。链段取向可以通过单键的内旋转造成的链段运动来完成，这种取向过程在高弹态下就可以进行。整个分子的取向需要高分子各链段的协同运动才能实现，这就只有当高聚物处于粘流态下才能进行。这两种取向结果形成的高聚物的聚集态结构显然是不同的。分别具有这两种结构的两种材料，性能自然也不相同。例如就力学性质和声波传播速度而言，整个分子取向的材料有明显的各向异性，而链段取向的材料则不明显。

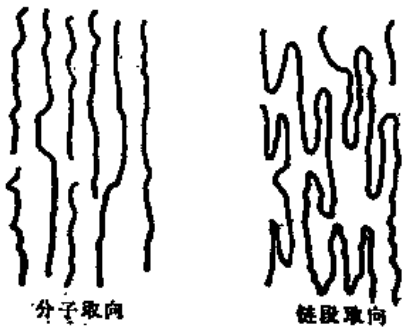



图 2-96　高分子取向示意图

取向过程是链段运动的过程，必须克服高聚物内部的粘滞阻力，因而完成取向过程需要一定的时间。两种运动单元所受到的阻力大小不同，因而两类取向过程的速度有快慢之分。在外力作用下，将首先发生链段的取向，然后才是整个分子的取向。在高弹态下整个分子的运动速度极慢，所以一般不发生分子取向，只发生链段取向。

取向过程是一种分子的有序化过程，而热运动却使分子趋向紊乱无序，即所谓解取向过程。在热力学上，后一个过程是自发过程，而取向过程必须依靠外力场的帮助才能实现。而且即使在这时，解取向过程也总是存在着的。因此，取向状态在热力学上是一种非平衡态。在高弹态下，拉伸可以使链段取向，但是一旦外力除去，链段便自发解取向而恢复原状；在粘流态下，外力使分子链取向，外力消失后，分子也要自发解取向。为了维持取向状态，获得取向材料，必须在取向后使温度迅速降到玻璃化温度以下，将分子和链段的运动“冻结”起来。这种“冻结”的热力学非平衡态，毕竟只有相对的稳定性，时间长了，

特别是温度升高或者高聚物被溶剂溶胀时，仍然要发生自发的解取向。取向过程快的，解取向速度也快，因此发生解取向时，链段解取向将比分子解取向先发生。

结晶高聚物的取向，除了其非晶区中可能发生链段取向与分子取向外，还可能发生晶粒的取向。在外力作用下，晶粒将沿外力方向作择优取向。关于结晶高聚物取向过程的细节，由于结晶结构模型的争论尚无定论，也存在着两种相反的看法，按照折叠链模型的观点，结晶高聚物拉伸时，非晶区先被取向到一定程度后，才发生晶区的破坏和重新排列，形成新的取向晶粒；而 Flory 等人则认为，在非晶态时，每个高分子线团（柔性链，分子量为 $10^5$）周围约有 200 个近邻分子与之缠结，聚合物结晶时，其缠结部分必然浓集在非晶区，就是说，非晶区中分子链要比晶区中的分子链缠结得更多。因此进行单轴拉伸时，应该首先发生晶区的破坏，而非晶区中的连结链因为缠结得很厉害，不可能一开始就产生较大的形变。结晶高聚物的取向态比非晶高聚物的取向态较为稳定，因为这种稳定性是靠取向的晶粒来维持的，在晶格破坏之前，解取向是无法发生的。

### 2.7.3 取向度及其测定方法

为了比较材料的取向程度，引入了取向度的概念，它是取向材料结构特点的重要指标，也是研究取向程度与物理性质关系的重要参数。

取向度一般用取向函数 $F$ 来表示

$$F=\frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\theta}-1) \tag{2-39}$$

式中 $\theta$ 是分子链主轴与取向方向间的夹角。对于理想单轴取向，在链取向方向上，平均取向角 $\overline{\theta}=0°$，$\overline{\cos^2\theta}=1$，则 $F=1$；在垂直于链取向的方向上，$\overline{\theta}=90°$，$\overline{\cos^2\theta}=0$，则 $F=-0.5$；完全无规取向时，$F=0$，$\overline{\cos^2\theta}=\frac{1}{3}$，$\overline{\theta}=54°44'$。实际取向试样的平均取向角为

$$\overline{\theta}=\arccos\sqrt{\frac{1}{3}(2F+1)} \tag{2-40}$$

用来测定取向度的方法很多，有声波传播法、光学双折射法、广角 X 射线衍射法、红外二色性以及偏振荧光等方法，下面简单介绍前两种方法。

声波传播速度沿着分子主链方向要比垂直于链的方向快得多，因为在主链方向上，振动在原子间的传递是靠化学键来实现的，而在垂直于主链的方向上，原子间只有弱得多的分子间力。如果无规取向的高聚物中的声速用 $C_u$ 表示，待测试样中的声速为 $C$，则可以按下式计算取向度和 $\overline{\cos^2\theta}$

$$F=1-\left(\frac{C_u}{C}\right)^2 \tag{2-41}$$

$$\overline{\cos^2\theta}=1-\frac{2}{3}\left(\frac{C_u}{C}\right)^2 \tag{2-42}$$

显然，当待测试样是无规取向时，$C_u/C=1$，则 $F=0$，$\overline{\cos^2\theta}=1/3$，$\overline{\theta}=54°44'$；而完全取向的试样 $(C_u/C)^2\to 0$，则 $F\to 1$，$\overline{\cos^2\theta}\to 1$，$\theta\to 0°$。这种方法得到的是晶区和非晶区的平均取向度。同时由于声波在高聚物中的波长较大，方法反映的只是分子取向的情况。

光学双折射法通常直接用两个互相垂直方向上折光率之差 $\Delta n$ 作为衡量取向度的指

标。无规取向试样是光学各向同性的，$\Delta n=0$，而完全取向试样，则 $\Delta n$ 可达到最大值。应该注意的是：在一个待测试样上，不同方向上将会得到不同的值。例如单轴取向的薄膜，在平行于薄膜平面的两个方向间存在最大的 $\Delta n$，而在双轴取向的薄膜上，平行于膜面的两个方向间的 $\Delta n$ 很小或者等于零，只有在平行膜面和垂直膜面的两个方向间，才有最大的 $\Delta n$。利用这个特性，可以区别取向的种类。这个方法得到的 $\Delta n$ 与取向度 $F$ 之间存在线性关系，由实验可以找到这种关系（图 2-97）。因此这种方法得到的 $\Delta n$ 在必要时可以换算成取向度 $F$。所测得的取向度与晶区和非晶区的总取向度有关。该方法反映的是链段的取向。

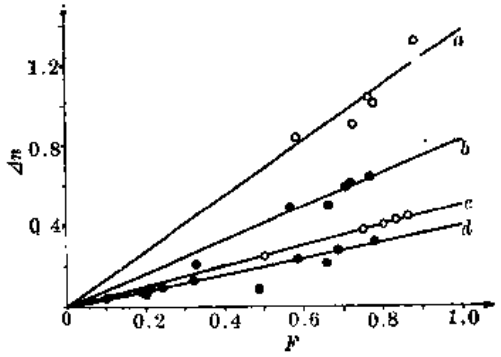



图 2-97　几种聚合物的光学双折射 $\Delta n$ 和声速法测得的 $F$ 的关系

a 聚对苯二甲酸乙二酯；b 尼龙66；c 纤维素；d 全同聚丙烯

广角 X 射线衍射法是根据拉伸取向过程中，随取向度的增加，环形衍射变成圆弧并逐渐缩短，最后成为衍射点的事实，以圆弧的长度的倒数作为微晶取向度的量度。红外二色性法是根据取向试样存在红外吸收的各向异性来测量的，根据结晶谱线和非晶谱线的二色性，可以分别确定晶区和非晶区的取向度。偏振荧光法则只反映非晶区的取向度。

由于各种测定取向度的方法不易实行，在实际工作中也常常用拉伸比作为取向的量度，但是必须注意的是，这不是一个好的指标，在极端的情况下，拉伸可以不产生取向，而只发生粘流，取向的程度在很大程度上与拉伸的条件和材料的历史有关，应用时必须留心。

### 2.7.4　取向研究的应用

合成纤维生产中广泛采用牵伸工艺，来大幅度地提高纤维的强度。例如尼龙未取向时抗张强度约只有 700—800 公斤/厘米$^2$，而尼龙复丝的强度竟达 4700—5700 公斤/厘米$^2$之巨。表 2-24 给出若干不同取向度的涤纶纤维的几种性能数据。可以看到，纺丝时牵伸使纤维的取向度提高后，涤纶的抗张强度提高了 6 倍；但是同时，断裂伸长率却降低了很多，这是由于取向过度，分子排列过于规整，分子间的相互作用力太大，纤维反而显得弹性太小，出现僵硬的现象，这样的纤维将出现脆性。在实际使用上，一般要求纤维具有10—20%的弹性伸长，即要求高强度和适当的弹性相结合。为了使纤维同时具有这两种性能，在加工成型时可以利用分子链取向和链段取向速度的不同，用慢的取向过程使整个高分子链得到良好的取向，以达到高强度；而后再用快的过程使链段解取向，使具有弹性。以粘胶丝为例，当粘胶丝自喷丝口喷入酸性介质时，粘胶丝开始凝固，于凝固未完全的溶胀态和较高温度下进行拉伸，此时高聚物仍有显著的流动性，可以获得整链的取向，然后在很短的时间内用热空气和水蒸汽很快地吹一下，使链段解取向，消除内部应力。这样得到的粘胶纤维是比较理想的，其强度可与聚酰胺纤维相比较。拉伸后的这一后处理称为“热处理”。热处理的温度要恰当，时间也要恰当，以便使链段解取向而整链不解取向。如果热处理时间过长，整链也会解取向而使纤维丧失强度。热处理的另一个重要作用是减小纤维的沸水收缩率。如果纤维未经热处理，被拉直了的链段有强烈的蜷曲倾向，纤维在受热或使用过程中就会自动收缩，这样织物便会变形。经热处理过的纤维，其链段已发生蜷曲，在使用

表 2-24 涤纶纤维拉伸比对性能的影响

| 拉伸比 | 密度 (20℃) | 结晶度 (%) | 双折射 (20℃) | 拉伸强度 (克/繁*) | 断裂伸长 (%) | $T_g$ (℃) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.3333 | 3 | 0.0068 | 11.8 | 459 | 71 |
| 2.77 | 1.3694 | 22 | 0.1061 | 23.5 | 55 | 72 |
| 3.08 | 1.3775 | 37 | 0.1126 | 32.1 | 39 | 83 |
| 3.56 | 1.3804 | 40 | 0.1288 | 43.0 | 27 | 85 |
| 4.09 | 1.3813 | 41 | 0.1368 | 51.6 | 11.5 | 90 |
| 4.49 | 1.3841 | 43 | 0.1420 | 64.5 | 7.3 | 89 |

*繁——9000 米长的纤维具有的重量（克），纤维愈粗，繁数愈大。

过程中就不会再变形。在合成纤维的加工成型过程中的热处理又称为“热定型”。

各种纤维需要取向的程度是不同的，要看分子链的刚性程度、分子能否结晶、取向后分子间的相互作用力大小等因素而定。例如纤维素分子比较刚性，只要牵伸 80—120% 就能满足纤维的强度要求，而聚乙烯则需要牵伸 600—800%。

为了制取稳定的具有相当弹性的取向纤维或取向薄膜，要解决两种趋势的矛盾：一方面，为使取向态稳定就必须减低分子的活动能力，另一方面，要获得一定的弹性必须增加分子的活动性。对非晶态高聚物来说，无论刚性分子或柔性分子都不能解决这个矛盾。如果高分子链是柔性的，则取向的非晶态高聚物是不稳定的，当温度升高或发生溶胀时会自发地解取向，造成纺织纤维的收缩，薄膜制品的自发变形。如果高分子链是刚性的，所得到的取向态，虽然也是一种热力学上的不平衡体系，由于刚性大，分子活动性小，解取向速度实际为零，所以可看作是稳定的。温度升高或溶胀后，材料不会收缩变形，但是这种取向结构缺乏弹性，做成的纤维或薄膜是脆性的。只有刚柔适度的分子才能同时满足这两方面要求。这时，整个分子的活动性很小，取向可以稳定下来，而分子中链段又有一定程度的活动性，可使制品具有必要的弹性。可惜这种刚柔适度的非结晶性高分子是不多的。结晶高聚物取向态的稳定性是靠晶态来维持的。如果要解取向，必须破坏原始的和再生的晶态结构，这在熔点以下是困难的，所以体系比较稳定。另一方面高聚物晶体的复杂结构和缺陷以及无序区的存在，使高聚物具有一定的弹性，因此在晶态高聚物中可以达到稳定取向与适度弹性形变的统一。所以大多数合成纤维和薄膜都是用结晶性高聚物制得的。

对于纤维材料来说，只要求一维强度，单轴取向获得了很好的效果。但对薄膜材料来说，则要求二维强度，这就需要双轴取向了，为此，生产薄膜广泛地采用双轴拉伸和吹塑工艺。双轴拉伸是将熔融挤出的片状高聚物物料，在适当的温度条件下沿互相垂直的两个方向上同时拉伸，结果使制品的面积增大而厚度减小，最后成膜。吹塑薄膜则是将熔融高聚物物料挤出成管状，同时用压缩空气由管芯吹入，同时在纵向进行牵伸，使管状物料迅速膨大，厚度减小而成薄膜。这两种工艺制成的薄膜，分子链都倾向于与薄膜平面相平行的方向排列，而在平面上的取向又是无序的，接近于图 2-94 b 所示的情况。这种双轴取向的薄膜，不仅不再存在薄弱的方向，大大提高了实际使用的强度（见表2-25）和耐折性，而且由于薄膜平面上不再存在各向异性，因而存放时也不会发生不均匀收缩，这一点对作为摄影胶片的薄膜材料是很重要的，因为作为摄影胶片的薄膜材料如果发生不均匀收缩，将会造成影像失真。

塑料制件，往往外形复杂，一般无法再进行拉伸取向。但取向对塑料制件仍有现实意

表 2-25　双轴取向与未取向薄膜的力学性能比较

| 性能 | 聚丙烯薄膜 | | 聚酯薄膜 | |
|---|---|---|---|---|
| | 未取向 | 双轴取向 | 未取向 | 双轴取向 |
| 拉伸强度（兆帕斯卡） | 20—40 | 130—250 | 60—70 | 140—250 |
| 断裂伸长率（%） | 300 | 400 | 3.5 | 35 |
| 冲击强度（千焦/米²） | 2 | 15 | | 25 |

义。例如，塑料内部只要存在应力迟早会产生裂缝，这种裂缝最初可能很小，只有几十个纳米，但在裂缝的两端会产生应力集中，这种应力集中可能导致裂缝逐渐扩大，最后使整个物件破裂。另一种可能是这种应力集中使高分子链段沿应力方向取向，使高聚物在应力方向的强度增加，挡住了裂缝的发展。由此可见，高聚物是否容易破裂，取决于高分子的取向速度与裂缝发展速度哪个快，如分子或链段来得及运动而取向，裂缝可以停止发展，所以对于一般塑料制品，不要求有高的取向度，而是要求有良好的取向能力。有时未增塑的硬塑料往往不牢，显得很脆，不及增塑后的塑料强度大，这是由于未增塑的硬塑料取向过程慢，增塑后则取向变快的缘故。了解了这一点，对许多问题就容易理解，而且用这个原则可以去控制塑料的强度。

对于那些外形比较简单的薄壁塑料制品，利用取向来提高强度的例子也并不少见。例如战斗机的透明机舱罩通常是用有机玻璃做的，未取向的有机玻璃板仍带脆性，经不起冲击，取向后强度提高，一般的冲击可以不破，或者不发生严重的开裂。因此有机玻璃机罩通常采用如图 2-98 所示的方法加工，在利用热空气将平板压成穹顶的过程中，使材料发生双轴取向。又如用聚氯乙烯或 ABS 为原料生产安全帽时，也采用真空成型工艺来获得取向制品，以提高安全帽承受冲击力的能力。此外各种中空塑料制品（瓶、箱、筒等）广泛采用吹塑成型工艺，也是通过取向提高制品强度的一种方式。

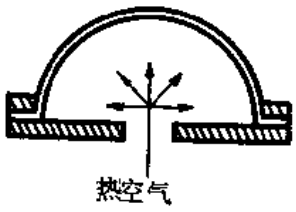


图 2-98　有机玻璃飞机舱罩的成型示意图

表 2-26 列出三种塑料取向前后几项力学性能的数据，可以看到，双轴取向后，不仅抗张强度提高了，而且断裂伸长率和冲击强度也大幅度地提高。

表 2-26　三种塑料取向前后的力学性能比较

| 性能 | 聚苯乙烯 | | PMMA | | 聚氯乙烯 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 未取向 | 双轴取向 | 未取向 | 双轴取向 | 未取向 | 双轴取向 |
| 拉伸强度（兆帕斯卡） | 35—63 | 49—84 | 52—72 | 56—77 | 40—70 | 100—150 |
| 断裂伸长率（%） | 1—3.6 | 8—18 | 5—15 | 25—50 | 50 | 70 |
| 冲击强度（千焦/米²） | 0.25—0.5 | >3 | 4 | 15 | 2 | |

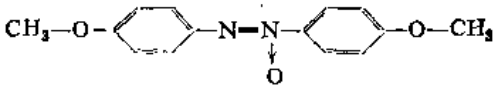
## 第八节　高聚物的液晶态结构[25]

### 2.8.1　液晶态的结构

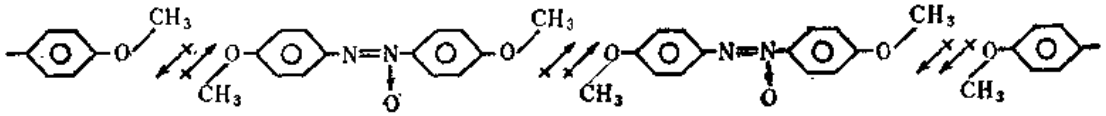
某些物质的结晶受热熔融或被溶剂溶解之后，虽然失去固态物质的刚性，而获得液态物质的流动性，却仍然部分地保存着晶态物质分子的有序排列，从而在物理性质上呈现各

向异性，形成一种兼有晶体和液体的部分性质的过渡状态，这种中间状态称为液晶态，处在这种状态下的物质称为液晶。

研究表明，形成液晶的物质通常具有刚性的分子结构，分子的长度和宽度的比例即轴比 $R \gg 1$，呈棒状或近似棒状的构象，这样的结构部分称为液晶原或介原，是液晶各向异性所必需的结构因素。同时，还须具有在液态下维持分子的某种有序排列所必需的凝聚力，这样的结构特征常常与分子中含有对位苯撑、强极性基团和高度可极化基团或氢键相联系，因为苯环的 $\pi$ 电子云的极化率很大，极化结果又总是相吸引的，导致苯环平面间的叠层效应，从而稳定介原间的有序排列。此外，液晶的流动性要求分子结构上必须含有一定的柔性部分，例如烷烃链等。小分子液晶几乎无例外地含有这类结构的“尾巴”。例如 4,4′-二甲氧基氧化偶氮苯



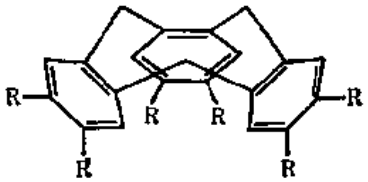
分子的长宽比 $R \approx 2.6$，长厚比 $R' \approx 5.2$，分子上的两个极性端基之间的相互作用，还有利于形成似线性结构



从而有利于液晶结构有序态的稳定。这个化合物的熔点为 116℃。加热熔融时，最初形成浑浊的液体，流动性与水相近，但又具有光学双折射。只有当温度继续升高到 134℃ 时，才突然变为各向同性的透明液体，后面这个过程也是热力学一级转变过程，相应的转变温度称为清晰点。从熔点到清晰点之间的温度范围内，物质为各向异性的熔体，形成液晶。显然，清晰点的高低和熔点到清晰点之间的温度范围的宽度，对于不同物质是不同的。

按照液晶的形成条件不同分类，上述这类靠升高温度，在某一温度范围内形成液晶态的物质，称为热致型液晶。另一类称为溶致型液晶的是指靠溶剂溶解分散，在一定浓度范围成为液晶态的物质。

作为液晶晶原的刚性结构部分大致可有 3 种不同的类型，它们可以分别用我国的 3 种餐具来命名。棒状结构属于“筷型” (nematic)，具有这类结构的液晶最多，上面提到的 4,4′-二甲氧基氧化偶氮苯就属这类；平面片状结构属于“碟型” (discobic)，包括带有烷基“尾巴”的各种苯环、稠环和酞菁等的化合物；而曲面片状结构属于“碗型” (bowlic 或 pyramidic)，这类液晶目前还较少，具有如下结构的环九碳三烯衍生物是这种液晶的一个例子



根据分子排列的形式和有序性的不同，液晶有三种不同的结构类型——近晶型(semectic)、向列型 (nematic) 和胆甾型 (cholesteric) (图 2-99)。




图 2-99　三类液晶的结构示意图

a 近晶型结构；b 向列型结构；c 胆甾型结构

近晶型结构　近晶型液晶是所有液晶中具有最接近结晶结构的一类，并因此而得名。在这类液晶中，棒状分子依靠所含官能团提供的垂直于分子长轴方向的强有力的相互作用，互相平行排列成层状结构，分子的长轴垂直于层片平面。在层内，分子排列保持着大量二维固体有序性，但这些层片又不是严格刚性的，分子可以在本层内活动，但不能来往于各层之间，结果这些柔性的二维分子薄片之间可以互相滑动，而垂直于层片方向的流动则要困难得多。这种结构决定了其粘度呈现各向异性的可能性，只是在通常情况下，各部分的层片取向并不统一，因而近晶型液晶一般在各个方向上都是非常粘滞的。

向列型结构　向列型液晶中，棒状分子之间只是互相平行排列，但它们的重心排列则是无序的，因而只保存着固体的一维有序性，并且这些分子的长轴方向是到处都在发生着连续的变化。在外力作用下发生流动时，由于这些棒状分子容易沿流动方向取向，并可在流动取向相中互相穿越，因此，向列型液晶都有相当大的流动性。

胆甾型结构　由于属于这类液晶的物质中，许多是胆甾醇的衍生物，因此胆甾醇型液晶成了这类液晶的总称。其实，胆甾型液晶中，许多是与胆甾醇结构毫无关系的分子，确切的分类原则应该以它们的共同的结构特征导致共同的光学及其他特性为依据。在这类液晶中，长形分子基本上是扁平的，依靠端基的相互作用，彼此平行排列成层状结构，但它们的长轴是在层片平面上的。层内分子排列与向列型相似，而相邻两层间，分子长轴的取向，由于伸出层片平面外的光学活性基团的作用，依次规则地扭转一定角度，层层累加而形成螺旋面结构。分子的长轴方向在旋转 360° 角后复原，这两个取向相同的分子层之间的距离，称为胆甾型液晶的螺距，它是表征这类液晶的一个重要物理量。由于这些扭转的分子层的作用，反射的白光发生色散，透射光发生偏振旋转，使胆甾型液晶具有彩虹般的颜色和极高的旋光本领等独特的光学性质。

### 2.8.2　高分子液晶的结构和性质[26-27]

高分子液晶态按其液晶原所处的位置不同，大致可分为两大类，一类是主链即由液晶原和柔性的链节相间组成，称为主链液晶；另一类分子主链是柔性的，刚性的液晶原连接在侧链上，称为侧链液晶。大部分高分子液晶的介原是棒型的，碟型高分子液晶的研究才刚刚开始，而碗型高分子液晶还没有合成出来。

高聚物的液晶态结构的发现和研究是从五十年代开始的。起先研究的对象只限于多肽的溶液，例如聚 L- 谷氨酸 γ 苄酯在间甲酚的溶液中，它的分子成 α 螺旋构象，是刚性的棒状分子。当溶液浓度达到某一临界值时，便形成一各向异性相。如果棒状分子的轴比为

$$\left[\text{NH—CH—CO}\right]_n$$
$$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—O—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$$

$D/L$（$D$ 是直径，$L$ 是长度），则这种多肽在溶液中的临界体积分数 $\phi_c$ 与分子轴比的关系为

$$\phi_c = 4\left(\frac{D}{L}\right) \tag{2-43}$$

实验研究确认，聚 L- 谷氨酸 $\gamma$ 苄酯液晶属胆甾型液晶。

更有意义的是近年来发现，具有刚性链结构的全对位芳族聚酰胺在溶液中可以形成向列型液晶。例如聚对苯甲酰胺 $\left[\text{CO—}\langle\rangle\text{—NH}\right]_n$ 溶解在二甲基乙酰胺 -LiCl 中，和聚对苯二甲酰对苯二胺 $\left[\text{CO—}\langle\rangle\text{—CO—NH—}\langle\rangle\text{—NH}\right]_n$ 溶解在浓硫酸中，刚性分子链都成伸展状态。当浓度达到临界浓度时，由于部分刚性分子聚集在一起，形成有序排列的微区结构，使溶液由各向同性转变为各向异性，即形成液晶。

上述液晶态溶液具有不同于一般高分子溶液的一系列性质，其中特别有意义的是它的独特的流动特性。

图 2-100 是聚对苯二甲酰对苯二胺溶液的粘度-浓度关系曲线。可以看到，它的粘度随浓度的变化规律与一般高分子溶液体系不同。一般体系的粘度是随浓度增加而单调增大的，而这个液晶溶液在低浓度范围内粘度随浓度增加急剧上升，出现一个粘度极大值；随后，浓度增加，粘度反而急剧下降，并出现一个粘度极小值；最后，粘度又随浓度的增大而上升。这种粘度随浓度变化的形式，是刚性高分子链形成的液晶态溶液体系的一般规律，它反映了溶液体系内区域结构的变化。浓度很小时，刚性高分子在溶液中均匀分散，无规取向，成均匀的各向同性溶液，这种溶液的粘度-浓度关系与一般体系相同。随着浓度的增加，粘度迅速增大，粘度出现极大值的浓度是一个临界浓度 $C_1^*$，达到这个浓度，体系内开始建立起一定的有序区域结构，形成向列型液晶，使粘度迅速下降。这时，溶液中各向异

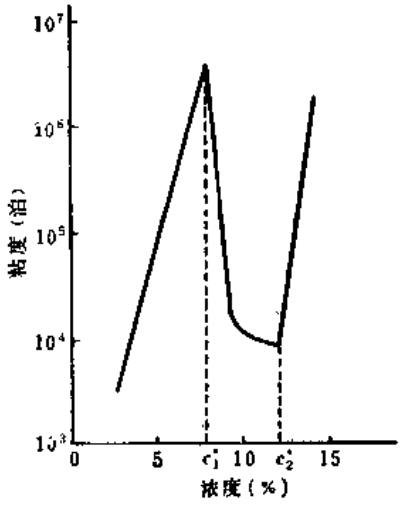



图 2-100 聚对苯二甲酰对苯二胺浓硫酸溶液的粘度-浓度曲线
（20℃，$M$ = 29,700）

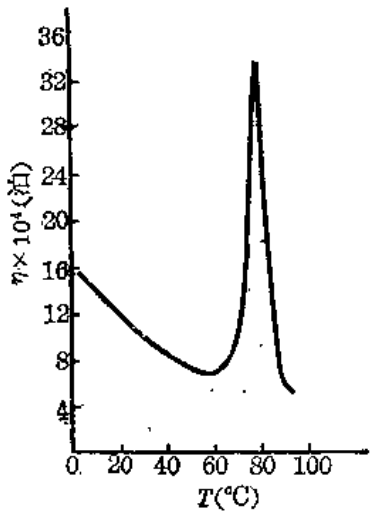



图 2-101 聚对苯二甲酰对苯二胺浓硫酸溶液的粘度-温度曲线
（浓度 = 9.7%，$M$ = 29,700）

性相与各向同性相共存。浓度继续增大，各向异性相所占的比例增大，粘度减小，直到体系成为均匀的各向异性溶液时，体系的粘度达到极小值，这时溶液的浓度是另一个临界值 $C_2^*$。临界浓度 $C_1^*$、$C_2^*$ 的值与高聚物的分子量和体系的温度有关，一般随分子量增大而降低，随温度的升高而增大。

图 2-101 是聚对苯二甲酰对苯二胺溶液的粘度-温度关系曲线。可以看出，这种液晶态溶液的粘度随温度的变化规律也不同于一般高分子浓溶液体系。随着温度的升高，粘度并不是单调指数式下降的，而在某一温度处出现一极小值，高于这个温度，粘度又开始上升，这显然是各向异性溶液开始向各向同性溶液转变引起的。继续升高温度，溶液的粘度在体系完全转变成均匀的各向同性溶液之前，出现一个极大值，之后，粘度又随温度升高而降低。液晶溶液的浓度增加，粘度出现极大和极小值的温度将向高温方向移动。

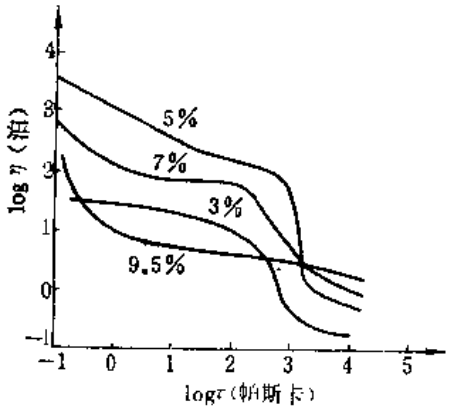


图 2-102 聚对苯甲酰胺-甲基乙酰胺溶液粘度与剪切力的关系曲线

图 2-102 是聚对苯甲酰胺溶液在剪切力作用下的行为。3% 和 5% 两条曲线是临界浓度以下的各向同性溶液的行为，而 7% 和 9.5% 两条曲线则是液晶溶液的行为。可以看到，当剪切力较小时，液晶态溶液粘度的降低大于一般高分子溶液，说明液晶内流动单元更易取向；而当剪切力大到一定值后，溶液的粘度只和溶液的浓度有关，因为在高剪切力下，液晶态溶液和一般高分子溶液中的流动单元都已全部取向，差别消失。

### 2.8.3 高分子液晶的应用[26]

液晶的一系列不寻常的性质已经得到了广泛的实际应用。其中大家最为熟悉的要算液晶显示技术了。它是利用向列型液晶的灵敏的电的响应特性和光学特性的例子。把透明的向列型液晶薄膜夹在两块导电玻璃板之间，在施加适当电压的点上，很快变成不透明的，因此，当电压以某种图形加到液晶薄膜上，便产生图像。这一原理可以应用于数码显示、电光学快门，甚至可用于复杂图像的显示，做成电视屏幕、广告牌等。另外，胆甾型液晶的颜色随温度而变化的特性，可用于温度的测量，小于 0.1℃ 的温度变化，可以借液晶的颜色用视觉辨别。还有胆甾型液晶的螺距会因某些微量杂质的存在而受到强烈的影响，从而改变颜色，这一特性可用作某些化学药品的痕量蒸气的指示剂。

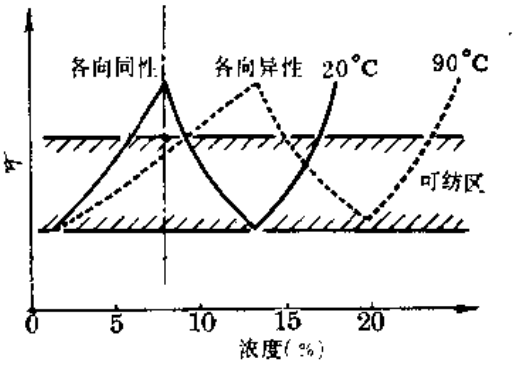


图 2-103 聚对苯二甲酰对苯二胺浓硫酸纺丝液的温度-浓度-粘度关系图

将刚性高分子溶液的液晶体系所具有的流变学特性应用于纤维加工过程，已创造了一种新的纺丝技术——液晶纺丝。采用这种新技术，在不到 10 年的时间里，使纤维的力学性能提高了两倍以上，获得了高强度、高模量、综合性能好的纤维。从上节的讨论中知道，刚性高

分子溶液形成的液晶体系的流变学特性是：高浓度、低粘度和低切变速率下的高取向度，因此采用液晶物料纺丝，便顺利地解决了通常情况下难以解决的高浓度必然伴随着高粘度的问题。例如，根据液晶态溶液的浓度-温度-粘度关系，当纺丝的温度为 90℃ 时，聚对苯二甲酰对苯二胺浓硫酸溶液的浓度可以提高到 20% 左右(图 2-103)。同时，由于液晶分子的取向特性，纺丝时可以在较低的牵伸条件下，获得较高的取向度，避免纤维在高倍拉伸时产生应力和受到损伤。表 2-27 列出了常规纺丝和液晶纺丝工艺条件与所获得的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的力学性能数据。可以看到，运用液晶纺丝技术获得的纤维抗张强度高达 25 克/紮，模量高达 1000 克/紮。

**表 2-27　两种纺丝方法及所得聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的力学性能对照表**

| 纺丝方法 | 常规纺法 | 液晶纺丝 | 纺丝方法 | 常规纺法 | 液晶纺丝 |
|---|---|---|---|---|---|
| 纺丝液浓度(%) | <8 | 13—20 | 纤维拉伸强度(克/紮) | ≤11 | 20—25 |
| 纺丝液温度(℃) | ~20 | 80—90 | 断裂伸长率(%) | 2—3 | 3—4 |
| 纺丝液光学性质 | 各向同性 | 各向异性 | 初始模量(克/紮) | 400—800 | 400—1000 |
| 纺丝工艺 | 湿纺 | 干喷湿纺 | | | |

## 第九节　共混高聚物的织态结构[28-29]

### 2.9.1　高分子混合物的概念

根据混合组分的不同，高分子混合物可以分为 3 大类：高分子-增塑剂混合物、高分子-填充剂混合物和高分子-高分子混合物。第一类就是增塑高聚物，第二类主要是增强高聚物，这两类高分子混合物早为人们所熟知，并在生产实际中广泛使用。第三类，通称为共混高聚物。(或称多组分聚合物)。由于这类高分子混合物可以通过简易的方法得到，而所得的材料却具有混合组分所没有的综合性能，并且，随着混合组分的改变，可以得到千变万化的性能。因此，它是开发新材料的一个重要新领域，引起了人们很大的兴趣。

共混高聚物的开发与当年冶金工业中合金的问世有着相似之处。在冶金中，人们为了寻找新的金属材料，把各种不同的金属做成合金，结果获得了许多纯金属不及的、性能优良的特种材料。在高分子材料开发过程中，早期把很多力量放在新聚合物品种的发明上，到目前为止，见诸报道的至少有几千种，虽然它们各有不同的特点，但是最多只有 1% 具有应用的价值，而在这 1% 中，真正大量生产的很少，目前主要的近 10 种聚合物的产量，已占聚合物材料总产量的 80% 以上。可以这样说，开发新聚合物品种的工作收效不大，而近些年来发展起来的，利用现有的聚合物品种，通过简单的工艺过程，制备高分子-高分子混合物，却显示出它特有的优越性，因而迅速在工业上得到广泛的应用。70年代出现的许多合成材料的新品种，都是以共混高聚物形式出现的。由于共混高聚物与合金有许多相似之处，因而也被形象地称为“高分子合金”。

共混高聚物可以用两类方法来制备：一类称为物理共混，包括机械共混、溶液浇铸共混和乳液共混等。另一类称为化学共混，包括溶液接枝和溶胀聚合等，有时也把嵌段共聚包括在内。

从聚集态研究的角度出发，共混高聚物中有两种类型：一类是两个组分能在分子水平上互相混合而形成均相体系；另一类则不能达到分子水平的混合，两个组分分别自成一相，

结果共混物便成为非均相体系。特别是这后一类非均相共混高聚物，它们具有与一般高聚物不同的聚集态结构特征，同时也带来了它们的一系列独特的性质，详细了解它们的结构及其与各种性能的关系正是高分子物理关心的问题。

### 2.9.2 高分子的相容性

两种高分子掺和在一起，能不能相混合，混合的程度如何，这就是高分子的相容性问题。不言而喻，高分子-高分子混合物的织态结构与混合组分高分子之间的相容性有着密切的关系。

高分子的相容性概念与低分子的互溶性概念有相似之处，但又不完全相同。对于低分子来说，互溶就是指两种化合物能达到分子水平的混合，否则就是不互溶，要发生相分离。是否互溶决定于混合过程的自由能变化是不是小于零，即要求

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \leqslant 0 \tag{2-44}$$

对于高分子与高分子的混合，这个条件仍然适用，但是由于高分子的分子量很大，混合时熵的变化很小，而且高分子-高分子混合过程一般又是吸热过程，即 $\Delta H$ 是正值，因此要满足 $\Delta F \leqslant 0$ 的条件是困难的，$\Delta F$ 往往是正的，因而绝大多数高分子-高分子混合物都不能达到分子水平的混合，或者说是不相容的，结果形成非均相的混合物，即所谓“两相结构”或“两相体系”。而这又往往正是所追求的，因为如果高分子-高分子混合物能达到分子水平的混合，或者说完全相容，则结果形成了均相的混合物，反倒显示不出希望获得的某些特性来了。在不完全相容的高分子-高分子混合物中，还存在着混合程度的差别，而这种混合的程度仍然与高分子-高分子间的相容性有关。因此，高分子的相容性概念不像低分子的互溶性那么简单，不只是指示相容与不相容，而且还注意相容性的好坏。

为了研究高分子-高分子的相容性，也常常应用溶度参数的概念（将在第三章中详细讨论）。根据前面的分析，高分子-高分子的混合过程，要 $\Delta F \leqslant 0$，主要决定于 $\Delta H$ 的大小，而按溶液理论 $\Delta H \propto (\delta_A - \delta_B)^2$，这里 $\delta_A$ 和 $\delta_B$ 是两个高分子的溶度参数，这就是说，两种高分子的溶度参数愈接近，$\Delta H$ 就愈小，则这两种高分子的相容性就愈好。这样我们就有了一种可以预测高分子之间相容性的指标。但是，与高分子选择溶剂的情况一样，溶度参数相近的原则并不总是有效的，因而只能作为一种辅助的工具。

实际上判断两种高分子能不能相混合，往往还得通过实地试验来解决。较简便的办法是把两种高分子溶解在相同的溶剂中，然后相混合，根据溶液混合的情况来判断两种高分子的相容性好坏。混合液发生相分离的相体积比可以作为两种高分子相容性的一种量度。这种方法在理论上是有缺陷的，因为两种高分子在溶液中共溶，不等于在固相中能够相容，其中加进了溶剂的因素。但是方法简便，有一定的实用价值，因而被广泛应用。除此以外，也可用混合溶液浇膜，观察所得薄膜的透明性来判断高分子对的相容性；或者直接在滚筒上熔融轧片以及热压成片后，根据薄片的光洁度和透明度来判断。

为了改善共混组分两高分子间的相容性，在有些情况下可以通过接枝、嵌段共聚等措施来达到。

### 2.9.3 共混高聚物聚集态的主要特点

大多数共混高聚物形成的非均相体系从热力学的观点上来看，并不是处于一种稳定状

态的，但是它又不像一般低分子不稳定体系那样容易发生进一步的相分离。由于动力学上的原因，高分子-高分子混合物处于一种准稳定态。具体地说，由于高分子-高分子混合物的粘度很大，分子或链段的运动实际上处于一种冻结的状态，或者说运动的速度是极慢的，才使这种热力学上不稳定的状态得以维持，相对地稳定下来。但是嵌段共聚物形成的非均相体系，则可以是热力学上的稳定体系。

高分子-高分子混合物的分散程度决定于组分间的相容性。相容性太差时，两种高分子混合程度很差，或者根本混不起来，即使混起来，材料通常呈现宏观的相分离，出现分层现象，因而很少有实用的价值。两种高分子的相容性愈好，则混合得愈好，得到的材料两相分散得愈小，愈均匀。正是这类相容性适中的共混高聚物，具有较大的实用价值，它们在某些性能上呈现突出的（甚至超过两种组分）优异性能。这类共混高聚物所呈现的相分离是微观的或亚微观的相分离，在外观上是均匀的，而不再有肉眼看得见的分层现象。当分散程度较高时，甚至于连光学显微镜也观察不到两相的存在，但用电镜在高放大倍数时还是观察得到两相结构的存在的。相容性好的极限是相容，相容的高分子混合时，可以达到分子水平的分散而最终形成热力学上稳定的均相体系。

完全相容的高分子共混体系的性质，除了少数情况由于一种协同作用，也会在某些性质上出现互相促进的有价值的作用外，通常与增塑体系相似，聚集态结构上也没有什么新的特点。由于形成均相体系，这样的材料只有一个玻璃化温度。而不完全相容的那些共混高聚物，由于发生亚微观相分离，形成两相体系，两相分别具有相对的独立性，各有自己的玻璃化转变。这一种性质可被利用来检定各种共混高聚物的相分离情况和了解组分的相容性。具体测量玻璃化温度的方法很多，将在第六章讨论。由于各种测定玻璃化温度的方法灵敏度不同，结果有时不完全一致，常常还需配合使用其他方法，如相位差显微镜、电子显微镜、X 射线衍射等。

### 2.9.4 非均相多组分聚合物的织态结构

为了揭开多组分聚合物结构与性能关系的奥秘，已经对其形态学进行了大量的研究工作，电子显微镜在这些研究中发挥了巨大的作用。

按照密堆积原理及实验观察结果，对非均相多组分聚合物的织态结构提出了如图2-104所示的理想模型。一般含量少的组分形成分散相，而含量多的组分形成连续相，随着分散相含量的逐渐增加，分散相从球状分散变成棒状分散，到两个组分含量相近时，则形成层状结构，这时两个组分在材料中都成连续相。

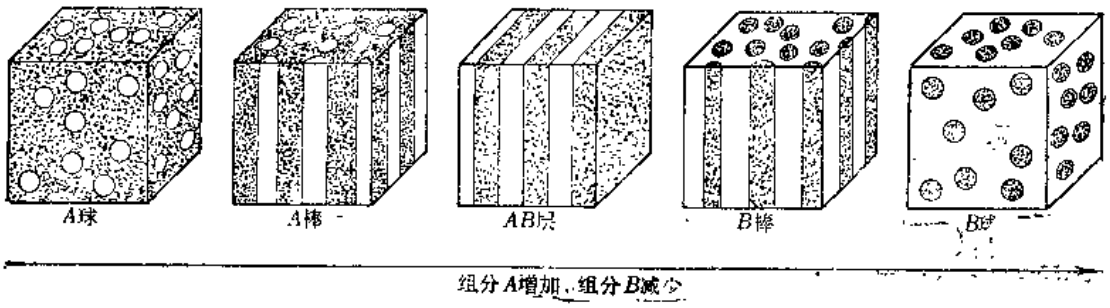



图 2-104 非均相多组分聚合物的织态结构模型

组分 A：白色；　　组分 B：黑色

大多数实际的多组分聚合物的织态结构要更复杂些，通常也没有这样规则，可能出现过渡形态，或者几种形态同时存在。例如球和短棒或不规则的条、块等形状同时作为分散相存在于同一多组分聚合物中。另外，当以溶胀的办法把一种组分的单体引入另一种组分的交联聚合物中去，然后进行聚合时，这样得到的多组分聚合物两组分均为连续相，是一种互相贯穿的网状结构。上述的模型用于描述嵌段共聚物特别合适，例如在二嵌段共聚物中，改变两种嵌段的相对长度来调节组成比，便可依次得到上述五种形态。后来在三嵌段共聚物试样上也得到类似的结果。

对于一个组分能结晶、或者两个组分都能结晶的多组分聚合物，则其聚集态结构中又增加了晶相和非晶相的织态结构因素，变得更为复杂。尽管如此，对这类共混物的聚集态结构也已开展研究并取得了某些结果。[30]

### 2.9.5 共混高聚物的聚集态结构对性能的影响

在共混高聚物中，最有实际意义的是由一个分散相和一个连续相组成的那些两相体系共混物。考虑这些共混高聚物的结构与性能的关系时，为了研究方便，通常又可以根据两相的“软”“硬”情况，将它们分为4类：①分散相软-连续相硬，例如橡胶增韧塑料；②分散相硬-连续相软，例如热塑性弹性体SBS；③分散相和连续相均软，例如天然橡胶与合成橡胶的共混物；④分散相和连续相均硬，例如聚乙烯改性聚碳酸酯等。由于各类共混物又有各自的性能特点，情况比较复杂。下面我们主要以第一类共混物为例，作简单的介绍。

光学性能　大多数非均相的共混高聚物都不再具有其组分均聚物的光学透明性。例如ABS塑料（即丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）中，连续相AS共聚物是一种透明的塑料，分散相丁苯胶也是透明的，但是ABS塑料是乳白色的，这是由于两相的密度和折射率不同，光线在两相界面处发生折射和反射的结果。又如有机玻璃，原是很好的透明材料，对于某些要求有较高抗冲性能的场合，有机玻璃显得韧性不足。为了改进抗冲性能，可以做成与ABS塑料相类似的MBS塑料，它也是一个两相体系材料，强度提高了很多，而透明性通常将丧失。但是如果严格调节两相中的共聚组成，使两相的折光率接近，可以避免两相界面上发生的光线的散射，得到透明的高抗冲MBS塑料。另一个透明的非均相材料是热塑性弹性体SBS嵌段共聚物，其中聚苯乙烯段聚集而成微区，分散在由聚丁二烯段组成的连续相中，但是由于微区的尺寸十分小，只有10纳米左右大小，不致于影响光线的通过，因而显得相当透明。

热性能　非晶态高聚物作塑料使用时，其使用温度上限是$T_g$。对于某些塑料，为了增加韧性，采取增塑的办法，例如聚氯乙烯塑料。然而增塑却使$T_g$下降，使塑料的使用温度上限降低；甚至当增塑剂稍多时，在室温已失去塑料的刚性，只能作软塑料使用。而用橡胶增韧的塑料，例如高抗冲聚苯乙烯，虽然引入了玻璃化温度很低的橡胶组分，但是由于形成两相体系，分散的橡胶相的存在，对于聚苯乙烯连续相的$T_g$并无多大影响，因而基本保持未增韧前塑料的使用温度上限。橡胶增韧塑料的这种大幅度提高韧性而又不降低使用温度的性质，正是它的若干突出的优点之一。

力学性能　橡胶增韧塑料的力学性能的最突出的特点是在大幅度提高了材料的韧性同时，不至于过多地牺牲材料的模量和抗张强度，这是一种十分宝贵的特性，因为它是本来

以增韧或无规共聚的方法所无法达到的。这就为脆性高聚物材料，特别是廉价易得的聚苯乙烯的广泛应用，开辟了广阔的途径。这种优异的特性，与其两相体系的结构密切有关，因为塑料作为连续相，起了保持增韧前材料的抗张强度和刚性的作用，而引进的分散橡胶相，帮助分散和吸收冲击能量。对于两相中各种结构细节对这些力学性质的影响，已作了相当详细的研究，并对增韧的机理提出了各种假说和理论。

## 习题与思考题

(1) 根据高聚物的分子结构和分子间作用能，定性地讨论表 2-2 中所列各高聚物的性能。

(2) 完全非晶的聚乙烯的密度 $\rho_a=0.85$ 克/厘米$^3$，如果其内聚能为 8.55 千焦/摩尔重复单元，试计算它的内聚能密度。

(3) 如果 C—C 键长为 0.154 纳米，C—C—C 键角为 109.5°，试问成 $H3_1$ 螺旋构象的全同立构聚丙烯链的等同周期为多少？

(4) 试从等规聚丙烯结晶（$\alpha$ 型）的晶胞参数出发，计算完全结晶聚丙烯的比容和密度。

(5) 用差示扫描量热法研究聚对苯二甲酸乙二酯在 232.4℃ 的等温结晶过程，由结晶放热峰原始曲线获得如下数据

| 结晶时间 $t$ (分) | 7.6 | 11.4 | 17.4 | 21.6 | 25.6 | 27.6 | 31.6 | 35.6 | 35.6 | 38.1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $f_c(t)/f_c(\infty)$ (%) | 3.41 | 11.5 | 34.7 | 54.9 | 72.7 | 80.0 | 91.0 | 97.3 | 98.2 | 99.3 |

其中 $f_c(t)$ 和 $f_c(\infty)$ 分别表示 $t$ 时间的结晶度和平衡结晶度。试以 Avrami 作图法求出 Avrami 指数 $n$，结晶速率常数 $K$，半结晶期 $t_{1/2}$ 和结晶总速度。

(6) 为获得高结晶度的聚甲醛试样，要在适当的温度下对试样进行退火处理，试从其熔点和玻璃化温度值出发估算此最佳结晶温度。

(7) 有全同立构聚丙烯试样一块，体积为 $1.42\times2.96\times0.51$ 厘米$^3$，重量为 1.94 克，试计算其比容和结晶度。

(8) 用密度梯度管测得某聚对苯二甲酸乙二酯试样的密度为 $\rho=1.40$ 克/厘米$^3$，试计算其重量结晶度 $f_c^w$ 和体积结晶度 $f_c^v$。

(9) 由大量高聚物的 $\rho_a$ 和 $\rho_c$ 数据归纳得到 $\rho_c/\rho_a=1.13$，如果晶区与非晶区的密度存在加和性，试证明可用来粗略估计高聚物结晶度的关系式 $\rho/\rho_a=1+0.13f_c^v$。

(10) 根据表 2-21 列出的聚乙烯晶片厚度和熔点的实验数据，试求晶片厚度趋于无限大时的熔点 $T_m^0$。如果聚乙烯结晶的单位体积熔融热为 $\Delta h=280$ 焦耳/厘米$^3$，问表面能是多少？

(11) Flory 得到交联聚合物的熔点 $T_m$ 与伸长率 $e$ 的半定量关系为

$$\frac{1}{T_m}=\frac{1}{T_m^0}-\frac{R}{\Delta H_u}\left[\left(\frac{6}{\pi n}\right)^{1/2}e-\left(\frac{e^2}{2}+\frac{1}{e}\right)\Big/n\right]$$

式中 $n$ 为相邻两交联点间的单体单元数的平均值。现有一交联橡胶试样，其交联点间平均分子量 $\overline{M}_c=6000$，假如其未拉伸熔点取为 $T_m^0=28$℃，熔融热 $\Delta H_u=4.18\times10^3$ 焦耳/摩尔单体单元，试估算此试样拉伸 4 倍时的熔点。

(12) 有两种乙烯和丙烯的共聚物，其组成相同，但其中一种室温时是橡胶状的，一直到温度降至约－70℃时才变硬，另一种室温时却是硬而韧又不透明的材料。试解释它们内在结构上的差别。

(13) 均聚物 A 的熔点为 200℃，其熔融热为 8368 焦耳/摩尔重复单元，如果在结晶的 AB 无规共聚物中，单体 B 不能进入晶格，试预测含单体 B 10.0% 摩尔分数的 AB 无规共聚物的熔点。

(14) 如果在上题中的均聚物 A 中分别引入 10.0% 体积分数的增塑剂，假定这两种增塑剂的 $\chi_1$ 值分别为 0.200 和 －0.200，$V_u=V_1$，试计算这两种情况下高聚物的熔点，并与上题结果比较，讨论共聚和增塑对熔点影响的大小，以及不同增塑剂降低聚合物熔点的效应大小。

(15) 已知聚环氧乙烷的结晶密度为 1.33 克/厘米$^3$，熔点为 80℃，熔融热为 8.29 千焦/摩尔重复单元，它与水的相互作用参数为 0.45，问含水体积分数分别为 0.01，0.02 和 0.05 时，其熔点分别是多少？

(16) 实验测量含有不同量 α- 氯代萘的一组线型聚乙烯试样的熔点，得到的数据如下：

| α- 氯代萘的体积分数 $\phi_1$ | 0.00 | 0.06 | 0.16 | 0.32 | 0.52 | 0.75 | 0.95 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 聚乙烯的熔点 $T_m$ (℃) | 137.5 | 134.5 | 131 | 125 | 120 | 115 | 110 |

如果非晶聚乙烯和 α- 氯代萘的密度分别为 0.8 和 1.1 克/厘米$_3$，估算聚乙烯的熔融热和聚乙烯与 α- 氯代萘的相互作用参数。

(17) 聚乙烯晶体的平衡熔点 $T_m^0=146$℃，熔融热为 $8.04\times10^3$ 焦耳/摩尔单体单元，试问聚合度分别为 6，10，30 和 1,000 时，由于链端引起的熔点降低分别是多少？并把算出的熔点与手册上查到的值相比较。

(18) 聚对苯二甲酸乙二酯的平衡熔点 $T_m^0=280$℃，熔融热 $\Delta H_u=26.9$ 千焦/摩尔重复单元，试预计分子量从 10,000 增大到 20,000 时，熔点将升高多少度？

(19) 用声波传播法测定拉伸涤纶纤维中，分子链在纤维轴方向的平均取向角为30°，试计算其取向度。

## 参 考 文 献


[1] F.W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science 2nd Ed., Interscience Publishers, New York (1971), Chapter 1.

[2] A.V. 托博尔斯基，H.F. 马克，聚合物科学与材料，科学出版社，(1977)，第八章。

[3] M. L. Miller, The Structure of Polymers, Reinhold, New York, (1966), Chapter 10.

[4] A. D. Jenkins, Polymer Science——A materials science handbook. Vol. 1, North-Holland Publishing Co., London, (1972), Chapter 4.

[5] H.G. Elias, Macromolecules, Vol. 1. Structure and Properties, 2nd Ed., Plenum Press, New York (1984), Chapter 4, 5.

[6] P. H. Geil, Polymer Single Crystals, Wiley, New York, (1963), Chapter 1, 9.

[7] 陈寿羲，化学通报，1979，(1)，79。

[8] F. A. Bovey and F. H. Winslow, Macromolecules, an introduction to polymer

science, Academic Press, New York, (1979), Chapter 3, 5.
[9] Hiroyuki Tadokoro, Stucture of Crystalline Polymers, Wiley, New York, (1979), Chapter 2, 7.
[10] 同[1]，第五章。
[11] B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. 1. Crystal structure, morphology, defects, Academic Press, New York, (1973), Chapter 1—3.
[12] D.C. Bassett, Principles of Polymer Mophology, Cambridge University Press, London, (1981), Chapter 1—4, 7.
[13] J.W.S. Hearle, Polymers and their Properties, Vol. 1, Fundamentals of Structure and Mechanics, Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1982), Chapter 7.
[14] L. Mandelkern, The Crystalline State in Physical Properties of Polymers (J. E. Mark et al. Ed.), American Chemical Society, Washington D. C. (1984), Chapter 4.
[15] Faraday Discussions of the Chemical Society, Organization of Macromolecules in the Condensed Phase, No. 68, (1979).
[16] P. J. Flory, 高分子通讯，1979 (2)，120.
[17] R. N. Haward, The Physics of Glassy Polymers, Applied Science Publishers Ltd., London, (1973), Introduction.
[18] 莫志深，高分子通讯，1979 (5)，309。
[19] 同[11]，Vol. 2, Crystal nucleation, growth, annealing, (1976), Chapter 5, 6.
[20] 同[5]，Chapter 10.
[21] 同[6]，Chapter 8.
[22] 同[11]，Vol. 3, Crystal melting, (1980), Chapter 8—10.
[23] 同[6]，Chapter 2.
[24] 同[3]，Chapter 11.
[25] 同[2]，第七章。
[26] 张树范等，高分子通讯，1979 (4)，250。
[27] 陈寿羲等，高分子通讯，1979 (1)，1。
[28] 同[11] Chapter 10.
[29] J. A. Manson and L. H. Sperling, Polymer Blend and Composites, Plenum, New York, (1976).
[30] R. S. Stein, 高分子通讯，1979 (3)，185。

# 第三章　高分子的溶液性质

高聚物以分子状态分散在溶剂中所形成的均相混合物称为高分子溶液，它是人们在生产实践和科学研究中经常碰到的对象。高分子溶液的性质随浓度的不同有很大的变化。就以溶液的粘性和稳定性而言，浓度在1% 以下的稀溶液，粘度很小而且很稳定，在没有化学变化的条件下其性质不随时间而变。纺丝所用的溶液一般在15 %以上，属于浓溶液范畴，其粘度较大，稳定性也较差，油漆或胶浆的浓度高达60 %，粘度更大。当溶液浓度变大时高分子链相互接近甚至相互贯穿而使链与链之间产生物理交联点，使体系产生冻胶或凝胶，呈半固体状态而不能流动。如果在高聚物中混入增塑剂，则是一种更浓的溶液，呈固体状，而且有一定的机械强度。此外能相容的高聚物共混体系也可看作是一种高分子溶液。

高分子的溶液性质包括很多内容，例如溶解过程中体系的焓、熵、体积的变化，高分子溶液的渗透压，高分子在溶液中的分子形态与尺寸，高分子与溶剂的相互作用，高分子溶液的相分离等，称为热力学性质；高分子溶液的粘度、高分子在溶液中的扩散和沉降等，称为流体力学性质；还有高分子溶液的光散射，折光指数，透明性，偶极矩，介电常数等光学和电学性质。本章将着重讨论高分子溶液的热力学性质和流体力学性质。

高聚物要成为高分子溶液，首先遇到的问题是溶解。因此从高聚物的溶解谈起。

## 第一节　高聚物的溶解

### 3.1.1 高聚物溶解过程的特点

由于高聚物结构的复杂性：分子量大而且具有多分散性，分子的形状有线型支化和交联的不同，高分子的聚集态又有非晶态与晶态之分，因此高聚物的溶解现象比小分子物质的溶解要复杂得多。

首先，高分子与溶剂分子的尺寸相差悬殊，两者的分子运动速度也差别很大，溶剂分子能比较快地渗透进入高聚物，而高分子向溶剂的扩散却非常慢。这样，高聚物的溶解过程要经过两个阶段，先是溶剂分子渗入高聚物内部，使高聚物体积膨胀，称为“溶胀”，然后才是高分子均匀分散在溶剂中，形成完全溶解的分子分散的均相体系。对于交联的高聚物，在与溶剂接触时也会发生溶胀，但因有交联的化学键束缚，不能再进一步使交联的分子拆散，只能停留在溶胀阶段，不会溶解。

其次，溶解度与高聚物的分子量有关，分子量大的溶解度小，分子量小的溶解度大。对交联高聚物来说，交联度大的溶胀度小，交联度小的溶胀度大。

非晶态高聚物的分子堆砌比较松散，分子间的相互作用较弱，因此溶剂分子比较容易渗入高聚物内部使之溶胀和溶解。晶态高聚物由于分子排列规整，堆砌紧密，分子间相互作用力很强，以致溶剂分子渗入高聚物内部非常困难，因此晶态高聚物的溶解比非晶态高聚物要困难得多。

### 3.1.2 高聚物溶解过程的热力学解释

溶解过程是溶质分子和溶剂分子互相混合的过程，在恒温恒压下，这种过程能自发进行的必要条件是 Gibbs 自由能的变化 $\Delta F_M<0$。即

$$\Delta F_M=\Delta H_M-T\Delta S_M<0 \tag{3-1}$$

式中 $T$ 是溶解时的温度，$\Delta S_M$ 是混合熵，即高聚物和溶剂在混合时熵的变化。因为在溶解过程中，分子的排列趋于混乱，熵的变化是增加的，即 $\Delta S_M>0$，因此 $\Delta F_M$ 的正负取决于混合热 $\Delta H_M$ 的正负及大小。

对于极性高聚物在极性溶剂中，由于高分子与溶剂分子的强烈相互作用，溶解时放热（$\Delta H_M<0$），使体系的自由能降低（$\Delta F_M<0$），所以溶解过程能自发进行。

对非极性高聚物，溶解过程一般是吸热的（$\Delta H_M>0$），故只有在 $|\Delta H_M|<T\cdot|\Delta S_M|$ 时才能满足式（3-1）的溶解条件。也就是说升高温度 $T$ 或者减小混合热 $\Delta H_M$ 才能使体系自发溶解。至于非极性高聚物与溶剂互相混合时的混合热 $\Delta H_M$ 可以借用小分子的溶度公式来计算[1,2]。

假定两种液体在混合过程中没有体积的变化（$\Delta V_M=0$），则混合热为

$$\Delta H_M=V\phi_1\phi_2[(\Delta E_1/V_1)^{1/2}-(\Delta E_2/V_2)^{1/2}]^2$$

这就是经典的 Hildebrand 溶度公式，式中 $\phi$ 是体积分数，$V$ 是溶液的总体积，$\Delta E/V$ 是在零压力下单位体积的液体变成气体的气化能，也可称为“内压”或“内聚能密度”。下标 1 和 2 分别表示溶剂和溶质。从式中可看出，混合热 $\Delta H_M$ 是由于两种液体的内聚能密度不等而引起的。

如果我们把内聚能密度的平方根用一符号 $\delta$ 来表示，

$$\delta=\left(\frac{\Delta E}{V}\right)^{1/2} \tag{3-2}$$

则 Hildebrand 公式可写成

$$\Delta H_M/V\phi_1\phi_2=(\delta_1-\delta_2)^2 \tag{3-3}$$

等式的左面表示单位体积溶液的混合热，它的大小取决于两种液体的 $\delta$ 值，$\delta$ 的量纲是（卡/厘米$^3$）$^{1/2}$。如果 $\delta_1$ 和 $\delta_2$ 愈接近，则 $\Delta H_M$ 愈小，两种液体愈能相互溶解，因此 $\delta$ 称作溶度参数。

对小分子液体来说，$\delta$ 值可以从某些物理常数中求得，例如利用液体的摩尔气化热 $\Delta H$，通过

$$\Delta E=\Delta H-RT \quad 或 \quad \Delta E_{25^\circ C}=\Delta H_{25^\circ C}-1.987\times298 \tag{3-4}$$

的关系式求出 $\Delta E$ 和 $\delta$。如果文献中找不到指定温度的 $\Delta H$ 值，还可利用 Clausius-Clapeyron 方程或 $\Delta H_{25^\circ C}=23.7T_b+0.02T_b^2-2950$ 求得，式中 $T_b$ 是以绝对温标表示的液体沸点。如果手头有液体的 van der Waals 气体方程的常数 $a$（升$^2$·大气压）或临界压力 $P_c$（大气压）等物理常数，还可通过

$$\delta\approx1.2a^{1/2}/V \quad 或 \quad \delta\approx1.25P_c^{1/2} \tag{3-5a}$$

估算 $\delta$ 值。利用液体的热膨胀系数 $\alpha$ 和压缩系数 $\beta$ 也能求得 $\delta$，

$$\delta\approx(\alpha T/\beta)^{1/2} \tag{3-5b}$$

此式对高聚物很有用，因为高聚物不能气化，当然没有气化热，也没有 $a$ 和 $P_c$ 等物理常

数，如果把非晶态高聚物看作液体，高聚物的 $\alpha$ 和 $\beta$ 可从手册中查到。

对高聚物来说．如果我们能找到某种溶剂，它与高聚物能以任何比例互溶，互相不发生反应或缔合，而且溶解过程没有体积和焓的变化（即 $\Delta V_M=0$，$\Delta H_M=0$），根据式(3-3)，这种溶剂的 $\delta$ 值就可作为该高聚物的溶度参数。当然，这种考虑只适用于非极性的溶液体系，因为这是式(3-3)成立的条件。

由实验测定高聚物的溶度参数，常用稀溶液粘度法或测定交联网溶胀度的方法。高分子稀溶液的粘度用极限粘数（即特性粘度）表征，其值与高分子线团在溶液中的流体力学体积成正比。因此可以想象，溶剂与高分子的溶度参数愈接近，则 $\Delta H_M$ 值愈小，自发溶解的倾向愈大，这时不仅可使高分子一个个地分散在溶剂中，而且每个分子链还能充分伸展。使流体力学体积增大，导致溶液粘度增大。如果我们用若干种溶度参数不同的液体作为溶剂，分别测定高聚物在这些溶剂中的极限粘数，从极限粘数与溶剂的溶度参数关系中可找到极限粘数极大值所对应的溶度参数，那么我们可将此值看作为高聚物的溶度参数。溶胀度法与此法类似，参见第 3.4.3 节。表 3-1 和表 3-2 分别列出了常用溶剂和高聚物的溶度参数。

聚合物的溶度参数还可由重复单元中各基团的摩尔引力常数 $F$ 直接计算得到[3,4]。表 3-3 是各种基团的摩尔引力常数。只要将重复单元中所有基团的摩尔引力常数加起来，除以重复单元的摩尔体积 $\tilde{V}$，就可算出聚合物的溶度参数 $\delta_2$

$$\delta_2=\frac{\Sigma F}{\tilde{V}} \tag{3-6}$$

以聚甲基丙烯酸甲酯为例，每个重复单元中有一个—$CH_2$—，二个—$CH_3$，一个—$\overset{|}{\underset{|}{C}}$—和一个—COO—，从表中查得每种基团的 $F$ 值进行加和得

$$\Sigma F=131.5+2\times148.3+32.0+326.6=786.7$$

重复单元的分子量为 100.1，高聚物的密度为 1.19

$$\delta_2=\frac{\Sigma F}{\tilde{V}}=786.7\times\frac{1.19}{100.1}=9.35$$

**表3-1 常用溶剂的沸点，摩尔体积，溶度参数和极性分数**

| 溶剂 | 沸点 (℃) | $V$ (毫升/摩尔) | $\delta$ (卡$^{0.5}$/厘米$^{1.5}$) | P |
|---|---|---|---|---|
| 二异丙醚 | 68.5 | 141 | 7.0 | |
| 正戊烷 | 36.1 | 116 | 7.05 | 0 |
| 异戊烷 | 27.9 | 117 | 7.05 | 0 |
| 正已烷 | 69.0 | 132 | 7.3 | 0 |
| 正庚烷 | 98.4 | 147 | 7.45 | 0 |
| 二乙醚 | 34.5 | 105 | 7.4 | 0.038 |
| 正辛烷 | 125.7 | 164 | 7.55 | 0 |
| 环已烷 | 80.7 | 109 | 8.2 | 0 |
| 甲基丙烯酸丁酯 | 160 | 106 | 8.2 | 0.096 |
| 氯乙烷 | 12.3 | 73 | 8.5 | 0.319 |
| 1，1，1-三氯乙烷 | 74.1 | 100 | 8.5 | 0.069 |
| 乙酸戊酯 | 149.3 | 148 | 8.5 | 0.070 |
| 乙酸丁酯 | 126.5 | 132 | 8.55 | 0.167 |
| 四氯化碳 | 76.5 | 97 | 8.6 | 0 |

（续表）

| 溶剂 | 沸点（℃） | V（毫升/摩尔） | δ（卡$^{0.5}$/厘米$^{1.5}$） | P |
|---|---|---|---|---|
| 正丙苯 | 157.5 | 140 | 8.65 | 0 |
| 苯乙烯 | 143.8 | 115 | 8.66 | 0 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 102.0 | 106 | 8.7 | 0.149 |
| 乙酸乙烯酯 | 72.9 | 92 | 8.7 | 0.052 |
| 对二甲苯 | 138.4 | 124 | 8.75 | 0 |
| 二乙基酮 | 101.7 | 105 | 8.8 | 0.286 |
| 间二甲苯 | 139.1 | 123 | 8.8 | 0.001 |
| 乙苯 | 136.2 | 123 | 8.8 | 0.001 |
| 异丙苯 | 152.4 | 140 | 8.86 | 0.002 |
| 甲苯 | 110.6 | 107 | 8.9 | 0.001 |
| 丙烯酸甲酯 | 80.3 | 90 | 8.9 | |
| 邻二甲苯 | 144.4 | 121 | 9.0 | 0.001 |
| 乙酸乙酯 | 77.1 | 99 | 9.1 | 0.167 |
| 1,1-二氯乙烷 | 57.3 | 85 | 9.1 | 0.215 |
| 甲基丙烯腈 | 90.3 | 83.5 | 9.1 | 0.746 |
| 苯 | 80.1 | 89 | 9.15 | 0 |
| 三氯甲烷 | 61.7 | 81 | 9.3 | 0.017 |
| 丁酮 | 79.6 | 89.5 | 9.3 | 0.510 |
| 四氯乙烯 | 121.1 | 101 | 9.4 | 0.010 |
| 甲酸乙酯 | 54.5 | 80 | 9.4 | 0.131 |
| 氯苯 | 125.9 | 107 | 9.5 | 0.058 |
| 苯甲酸乙酯 | 212.7 | 143 | 9.7 | 0.057 |
| 二氯甲烷 | 39.7 | 65 | 9.7 | 0.120 |
| 顺式二氯乙烯 | 60.3 | 75.5 | 9.7 | 0.165 |
| 1,2-二氯乙烷 | 83.5 | 79 | 9.8 | 0.043 |
| 乙醛 | 20.8 | 57 | 9.8 | 0.715 |
| 萘 | 218 | 123 | 9.9 | 0 |
| 环己酮 | 155.8 | 109 | 9.9 | 0.380 |
| 四氢呋喃 | 64—65 | 81 | 9.9 | |
| 二硫化碳 | 46.2 | 61.5 | 10.0 | 0 |
| 二氧六环 | 101.3 | 86 | 10.0 | 0.006 |
| 溴苯 | 156 | 105 | 10.0 | 0.029 |
| 丙酮 | 56.1 | 74 | 10.0 | 0.695 |
| 硝基苯 | 210.8 | 103 | 10.0 | 0.625 |
| 四氯乙烷 | 93 | 101 | 10.4 | 0.092 |
| 丙烯腈 | 77.4 | 66.5 | 10.45 | 0.802 |
| 丙腈 | 97.4 | 71 | 10.7 | 0.753 |
| 吡啶 | 115.3 | 81 | 10.7 | 0.174 |
| 苯胺 | 184.1 | 91 | 10.8 | 0.063 |
| 二甲基乙酰胺 | 165 | 92.5 | 11.1 | 0.682 |
| 硝基乙烷 | 16.5 | 76 | 11.1 | 0.710 |
| 环己醇 | 161.1 | 104 | 11.4 | 0.075 |
| 正丁醇 | 117.3 | 91 | 11.4 | 0.096 |
| 异丁醇 | 107.8 | 91 | 11.7 | 0.111 |
| 正丙醇 | 97.4 | 76 | 11.9 | 0.152 |
| 乙腈 | 81.1 | 53 | 11.9 | 0.852 |
| 二甲基甲酰胺 | 153.0 | 77 | 12.1 | 0.772 |

（续表）

| 溶剂 | 沸点（℃） | V（毫升/摩尔） | δ（卡$^{0.5}$/厘米$^{1.5}$） | P |
|---|---|---|---|---|
| 乙酸 | 117.9 | 57 | 12.6 | 0.296 |
| 硝基甲烷 | -12 | 54 | 12.6 | 0.780 |
| 乙醇 | 78.3 | 57.6 | 12.7 | 0.268 |
| 二甲基亚砜 | 189 | 71 | 13.4 | 0.813 |
| 甲酸 | 100.7 | 37.9 | 13.5 | |
| 苯酚 | 181.8 | 87.5 | 14.5 | 0.057 |
| 甲醇 | 65 | 41 | 14.5 | 0.388 |
| 碳酸乙烯酯 | 248 | 66 | 14.5 | 0.924 |
| 二甲基砜 | 238 | 75 | 14.6 | 0.782 |
| 丙二腈 | 218—9 | 63 | 15.1 | 0.798 |
| 乙二醇 | 198 | 56 | 15.7 | 0.476 |
| 丙三醇 | 290.1 | 73 | 16.5 | 0.468 |
| 甲酰胺 | 111$^{20}$ | 40 | 17.8 | 0.88 |
| 水 | 100 | 18 | 23.2 | 0.819 |

## 表 3-2 聚合物的溶度参数

| 聚合物 | δ | 聚合物 | δ |
|---|---|---|---|
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 9.0—9.5 | 聚三氟氯乙烯 | 7.2 |
| 聚丙烯酸甲酯 | 9.8—10.1 | 聚氯乙烯 | 9.5—10.0 |
| 聚醋酸乙烯酯 | 9.4 | 聚偏氯乙烯 | 12.2 |
| 聚乙烯 | 7.9—8.1 | 聚氯丁二烯 | 8.2—9.4 |
| 聚苯乙烯 | 8.7—9.1 | 聚丙烯腈 | 12.7—15.4 |
| 聚异丁烯 | 7.7—8.0 | 聚甲基丙烯腈 | 10.7 |
| 聚异戊二烯 | 7.9—8.3 | 硝酸纤维素 | 8.5—11.5 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 | 10.7 | 聚丁二烯/丙烯腈 | |
| 聚己二酸己二胺 | 13.6 | 82/18 | 8.7 |
| 聚胺酯 | 10.0 | 75/25—70/30 | 9.25—9.9 |
| 环氧树脂 | 9.7—10.9 | 61/39 | 10.3 |
| 聚硫橡胶 | 9.0—9.4 | 聚乙烯/丙烯橡胶 | 7.9 |
| 聚二甲基硅氧烷 | 7.3—7.6 | 聚丁二烯/苯乙烯 | |
| 聚苯基甲基硅氧烷 | 9.0 | 85/15—87/13 | 8.1—8.5 |
| 聚丁二烯 | 8.1—8.6 | 75/25—72/28 | 8.1—8.6 |
| 聚四氟乙烯 | 6.2 | 60/40 | 8.7 |

## 表 3-3 摩尔引力常数 $F$（卡·厘米$^3$）$^{0.5}$/摩尔

| 基团 | F | 基团 | F | 基团 | F | 基团 | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-CH_3$ | 148.3 | —O—醚，乙缩醛 | 115.0 | $-NH_2$ | 226.6 | —Cl 芳香族 | 161.0 |
| $-CH_2-$ | 131.5 | —O—环氧化物 | 176.2 | —NH— | 180.0 | —F | 41.3 |
| >CH— | 86.0 | —COO— | 326.6 | — N — | 61.1 | 共轭 | 23.3 |
| >C< | 32.0 | >C=O | 263.0 | —C≡N | 354.6 | 顺 | -7.1 |
| $CH_2=$ | 126.5 | —CH | 292.6 | —NCO | 358.7 | 反 | -13.5 |
| —CH= | 121.5 | $(CO)_2O$ | 567.3 | — S — | 209.4 | 六元环 | -23.4 |
| >C = | 84.5 | —OH→ | 225.8 | $Cl_2$ | 342.7 | 邻位取代 | 9.7 |
| —CH=芳香族 | 117.1 | — H芳香族 | 171.0 | —Cl第一 | 205.1 | 间位取代 | 6.6 |
| — C =芳香族 | 98.1 | —H聚酸 | -50.5 | —Cl第二 | 208.3 | 对位取代 | 40.3 |

事实上，Hildebrand 溶度公式只适用于非极性的溶质和溶剂的相互混合，它是“相似相溶”经验规律的定量化。对于稍有极性的高聚物的溶解，溶度公式可作进一步的修正如下：

$$\Delta H_M = V\phi_1\phi_2[(\omega_1-\omega_2)^2+(\Omega_1-\Omega_2)^2] \tag{3-7}$$

式中 $\omega$ 是指极性部分的溶度参数，$\Omega$ 是指非极性部分的溶度参数

$$\omega^2 = P\delta^2, \qquad \Omega^2 = d\delta^2 \tag{3-8}$$

$P$ 是分子的极性分数，$d$ 是非极性分数，表 3-1 中列出了一些溶剂的 $P$ 值。

从式（3-7）可知，对于极性的高聚物，不但要求它与溶剂的溶度参数中的非极性部分接近，还要求极性部分也接近，才能溶解。例如聚苯乙烯是弱极性的，$\delta_2=9.1$，因此溶度参数 $\delta_1$ 在 8.9—10.8 的甲苯、苯、氯仿、顺二氯乙烯、苯胺等极性不大的液体都是它的溶剂，而丙酮（$\delta_1=10.0$）却不能溶解聚苯乙烯，这是由于丙酮的极性太强所致。又如极性很强的聚丙烯腈不能溶解在溶度参数与它接近的乙醇、甲醇、苯酚、乙二醇等溶剂中，这是因为这些溶剂的极性太弱了。而只有极性分数在 0.682 至 0.924 的二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙腈、二甲基亚砜、丙二腈和碳酸乙烯酯等才能使其溶解。如果溶质与溶剂间能生成氢键，则将大大有利于溶质的溶解。

### 3.1.3 溶剂的选择

对于非晶态的非极性高聚物，根据式（3-3）选择溶度参数相近的溶剂即可。对于非晶态的极性高聚物，则按式（3-7）要求溶剂的溶度参数和极性都要与高聚物接近才能使其溶解。总之，既要符合“相似相溶”的规律，又要符合“极性相近”的原则。

结晶性非极性高聚物的溶剂选择最为困难。它的溶解包括两个过程，其一是结晶部分的熔融，其二是高分子与溶剂的混合，两者都是吸热过程，$\Delta H_M$ 比较大，即使溶度参数与高聚物相近的液体，也很难满足 $\Delta H_M < T\Delta S_M$ 的条件，因此只能提高温度，使 $T\Delta S$ 值增大，才能溶解，例如聚乙烯要在 120℃ 以上才能溶于四氢萘、对二甲苯等非极性溶剂中；聚丙烯要在 135℃ 才溶于十氢萘中。结晶性极性高聚物，如果能与溶剂生成氢键，即使温度很低也能溶解。这是因为氢键的生成是放热反应 $\Delta H_M<0$，因此满足式（3-1）的关系，从而使溶解过程得以进行。如尼龙在室温下能溶于甲酸、冰醋酸、浓硫酸和酚类；涤纶树脂能溶于苯酚、间甲酚与邻氯苯酚等，聚甲醛能溶于六氟丙酮水合物，都是因为溶质与溶剂间生成氢键所致。

在选择高聚物的溶剂时，除了使用单一溶剂外还可使用混合溶剂，有时混合溶剂对高聚物的溶解能力甚至比单独使用任一溶剂时还要好（见表 3-4）。混合溶剂的溶度参数 $\delta_{混}$ 大致可以按下式进行调节

$$\delta_{混} = \phi_1\delta_1 + \phi_2\delta_2 \tag{3-9}$$

式中 $\phi_1$ 和 $\phi_2$ 分别表示两种纯溶剂的体积分数，$\delta_1$ 和 $\delta_2$ 是两种纯溶剂的溶度参数。例如聚苯乙烯的 $\delta=9.1$，我们可以选用一定组成的丙酮（$\delta=10.0$）和环己烷（$\delta=8.2$）的混合溶剂，使其溶度参数接近聚苯乙烯的溶度参数，从而使它具有良好的溶解性能。

表 3-4 可溶解聚合物的非溶剂混合物

| 聚合物 | $\delta$ | 非溶剂 | $\delta_1$ | 非溶剂 | $\delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 无规聚苯乙烯 | 9.1 | 丙酮 | 10.0 | 环己烷 | 8.2 |
| 无规聚丙烯腈 | 12.8 | 硝基甲烷 | 12.6 | 水 | 23.2 |
| 聚氯乙烯 | 9.5 | 丙酮 | 10.0 | 二硫化碳 | 10.0 |
| 聚氯丁二烯 | 8.2 | 二乙醚 | 7.4 | 乙酸乙酯 | 9.1 |
| 丁苯橡胶 | 8.3 | 戊烷 | 7.05 | 乙酸乙酯 | 9.1 |
| 丁腈橡胶 | 9.4 | 甲苯 | 8.9 | 丙二酸二甲酯 | 10.3 |
| 硝化纤维 | 10.6 | 乙醇 | 12.7 | 二乙醚 | 7.4 |

## 第三节 高分子溶液的热力学性质

高分子稀溶液是分子分散体系，溶液性质不随时间的延续而变化，是热力学稳定体系。高分子的溶解过程具有可逆性，一般说来，温度降低时，高分子在溶剂中的溶解度减小而使溶液分成两相，温度上升后又能相互溶解成一相。鉴于溶液的稳定性和溶解过程的可逆性，可以用热力学函数来描述高分子的许多溶液性质。

为了叙述问题方便起见，在讨论溶液性质时，也像讨论气体性质时引入理想气体的概念一样，引入理想溶液的概念。所谓理想溶液是指溶液中溶质分子间、溶剂分子间和溶质溶剂分子间的相互作用能都相等；溶解过程没有体积的变化（$\Delta V_M^i=0$）；也没有焓的变化（$\Delta H_M^i=0$）。这里的下标 $M$ 是指混合过程，上标 $i$ 是指理想溶液；理想溶液的蒸气压服从拉乌尔定律

$$p_1=p_1^0X_1 \tag{3-10}$$

$p_1$ 和 $p_1^0$ 分别表示溶液中溶剂的蒸气压和纯溶剂在相同温度下的蒸气压。理想溶液的混合熵为

$$\Delta S_M^i=-k(N_1\ln X_1+N_2\ln X_2) \tag{3-11}$$

式中 $N$ 是分子数目，$X$ 是摩尔分数，下标 1 是指溶剂，2 是指溶质，$k$ 是玻兹曼常数。理想溶液的混合自由能为

$$\Delta F_M^i=\Delta H_M^i-T\Delta S_M^i=kT(N_1\ln X_1+N_2\ln X_2) \tag{3-12}$$

理想溶液和理想气体一样，实际上是不存在的。除了光学异构体的混合物，同位素化合物的混合物，立体异构体的混合物以及紧邻同系物的混合物等可以（或近似地）算作理想溶液外，一般溶液大都不具有理想溶液的性质。但是作为研究实际溶液的参比标准，理想溶液有其重要的意义。

高分子溶液的热力学性质与理想溶液的偏差有两个方面：首先是溶剂分子之间，高分子重复单元之间以及溶剂与重复单元之间的相互作用能都不相等，所以混合热 $\Delta H_M\neq 0$；其次是因为高分子是由许多重复单元组成的长链分子，或多或少具有一定的柔顺性，即每个分子本身可以采取许多种构象，因此高分子溶液中分子的排列方式比同样分子数目的小分子溶液的排列方式来得多，这就意味着混合熵 $\Delta S_M>\Delta S_M^i$。

### 3.2.1 Flory-Huggins 高分子溶液理论[5]

Flory-Huggins 藉助于似晶格模型，运用统计热力学方法推导出高分子溶液的混合

熵，混合热等热力学性质的表达式，分别介绍如下：

高分子溶液的混合熵　在推导过程中作了三点假定：

1．溶液中分子的排列也像晶体一样，是一种晶格的排列，每个溶剂分子占一个格子，每个高分子占有$x$个相连的格子（如图3-1所示）。$x$为高分子与溶剂分子的体积比，也就是把高分子看作由$x$个链段组成的，每个链段的体积与溶剂分子的体积相等。

2．高分子链是柔性的，所有构象具有相同的能量。

3．溶液中高分子链段是均匀分布的，即链段占有任一格子的几率相等。

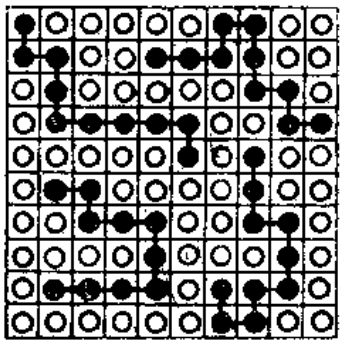


图3-1　空分子溶液的似晶格模型

○表示溶剂分子

●表示高分子的一个链段

根据统计热力学可知体系的熵$S$与体系的微观状态数$\Omega$有如下的关系

$$S=k\ln\Omega$$

式中$k$是玻兹曼常数，其值等于气体常数$R$与阿佛加德罗常数$\widetilde{N}$之比，$k=R/\widetilde{N}$。

由$N_1$个溶剂分子和$N_2$个高分子组成的溶液的微观状态数等于在$N=N_1+xN_2$个格子内放置$N_1$个溶剂分子和$N_2$个高分子的排列方法总数。

假定已经有$j$个高分子被无规地放在晶格内了，还剩下$N-xj$个空格，现在要计算第$j+1$个高分子放入$N-xj$个空格中去的放置方法数$W_{j+1}$。

第$j+1$个高分子的第一个链段可以放在$N-xj$个空格中的任意一个格子内，而第二个链段却只能放在第一个链段的邻近空格内。假定晶格的配位数为$Z$，第一个链段的邻近空格数目不一定为$Z$，因为有可能已被放进去的高分子链段所占据。根据高分子链段在溶液中均匀分布的假定，第一个链段邻近的空格数应为$Z\left(\frac{N-xj-1}{N}\right)$，因此第二个链段的放置方法数为$Z\left(\frac{N-xj-1}{N}\right)$。与第二个链段相邻近的$Z$个格子中已经有一个被第一个链段所占，所以第三个链段的放置方法数应为$(Z-1)\left(\frac{N-xj-2}{N}\right)$。第四、第五等链段的放置方法数依次类推，因此第$j+1$个高分子在$N-xj$个空格内放置的方法数为

$$W_{j+1}=Z(Z-1)^{x-2}(N-xj)\left(\frac{N-xj-1}{N}\right)\left(\frac{N-xj-2}{N}\right)\cdots\left(\frac{N-xj-x+1}{N}\right)$$

假定$Z$近似等于$Z-1$，则上式可写成

$$W_{j+1}=\left(\frac{Z-1}{N}\right)^{x-1}\frac{(N-xj)!}{(N-xj-x)!} \tag{3-13}$$

$N_2$个高分子在$N$个格子中放置方法的总数为

$$\Omega=\frac{1}{N_2!}\prod_{j=0}^{N_2-1}W_{j+1} \tag{3-14}$$

这里除以$N_2!$是因为$N_2$个高分子是等同的，当它们互换位置时并不提供新的放置方法。将式（3-13）代入式（3-14）得

$$\Omega=\frac{1}{N_2!}\left(\frac{Z-1}{N}\right)^{N_2(x-1)}\frac{N!}{(N-xN_2)!} \tag{3-15}$$

在 N 个格子中已经放置了 $N_2$ 个高分子，余下的 $N_1$ 个空格再放入溶剂分子，因为溶剂分子也是等同的，彼此不可区分，故只有一种放置方法。所以式 (3-15) 所表示的 $\Omega$ 就是溶液的总的微观状态数。因此溶液的熵值为

$$S_{溶液}=k\ln\Omega=k\left[N_2(x-1)\ln\left(\frac{Z-1}{N}\right)+\ln N!-\ln N_2!-\ln(N-xN_2)!\right]$$

利用 Stirling 公式 ($\ln A!=A\ln A-A$) 简化上式可得溶液的熵为

$$S_{溶液}=-k\left[N_1\ln\frac{N_1}{N_1+xN_2}+N_2\ln\frac{N_2}{N_1+xN_2}-N_2(x-1)\ln\frac{Z-1}{e}\right] \tag{3-16}$$

高分子溶液的混合熵 $\Delta S_M$ 是指体系混合前后熵的变化，式 (3-16) 所表示的是混合后溶液的熵。混合前的熵由纯溶剂和高聚物两部分组成，纯溶剂只有一个微观状态，其相应的熵为零；至于聚合物的熵，要看聚合物处于什么状态而定。因为高聚物的晶态、取向态及解取向态的熵值都不同，现在我们把高聚物的解取向态作为混合前高聚物的微观状态，则相应的熵不为零，可以由式 (3-16) 令 $N_1=0$ 求得

$$S_{高聚物}=kN_2\left[\ln x+(x-1)\ln\frac{Z-1}{e}\right]$$

$$\Delta S_M=S_{溶液}-(S_{溶剂}+S_{高聚物})$$

$$=-k\left[N_1\ln\frac{N_1}{N_1+xN_2}+N_2\ln\frac{xN_2}{N_1+xN_2}\right]$$

$$=-k[N_1\ln\phi_1+N_2\ln\phi_2]$$

这里的 $\phi_1$ 和 $\phi_2$ 分别表示溶剂和高分子在溶液中的体积分数

$$\phi_1=\frac{N_1}{N_1+xN_2};\qquad \phi_2=\frac{xN_2}{N_1+xN_2}$$

如果用摩尔数 $n$ 代替分子数 $N$，可得

$$\Delta S_M=-R(n_1\ln\phi_1+n_2\ln\phi_2) \tag{3-17}$$

由以上的推导可知，$\Delta S_M$ 仅表示由于高分子链段在溶液中排列的方式与在本体中排列的方式不同所引起的熵变，称它为混合构象熵，在此并没有考虑在溶解过程中由于高分子与溶剂分子相互作用变化所引起的熵变。

式 (3-17) 与理想溶液的混合熵式 (3-11) 相比，只是摩尔分数 $X$ 换成了体积分数 $\phi$。如果溶质分子和溶剂分子的体积相等，$x=1$，则式 (3-17) 与式 (3-11) 就完全一样了。由式 (3-17) 计算得到的 $\Delta S_M$ 比式 (3-11) 的大得多，这是因为一个高分子在溶液中不止起一个小分子的作用；但是高分子中每个链段是相互连结的，一个高分子又起不到 $x$ 个小分子的作用。所以式 (3-17) 计算得到的 $\Delta S_M$ 又比 $xN_2$ 个小分子与 $N_1$ 个溶剂分子混合时的熵变来得小。

对于多分散性的高聚物

$$\Delta S_M=-k[N_1\ln\phi_1+\sum_i N_i\ln\phi_i] \tag{3-18}$$

这里的 $N_i$ 和 $\phi_i$ 分别为各种聚合度的溶质的分子数和体积分数，$\sum_i$ 是对多分散试样的各种聚合度的组分进行加和，并不包括溶剂。

在似晶格模型理论的推导过程中有不合理的地方：

首先，没有考虑到由于高分子的链段之间、溶剂分子之间以及链段与溶剂之间的相互作用不同会破坏混合过程的随机性，从而引起溶液熵值的减小，所以式（3-17）的结果偏高。但是另一方面，高分子在解取向态中，分子之间相互牵连，有许多构象不能实现，而在溶液中原来不能实现的构象就有可能表现出来，因此过高地估计了$S_{高聚物}$，使式（3-17）的结果偏低。

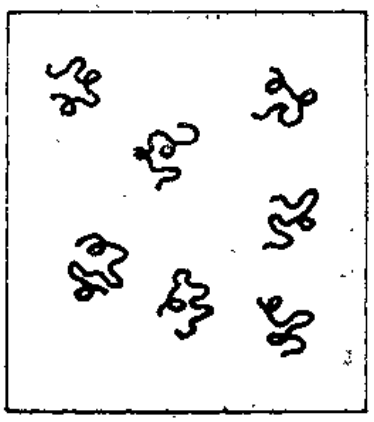


图 3-2 高分子稀溶液中的高分子链段云

此外，高分子链段均匀分布的假定只是在浓溶液中才比较合理。而在稀溶液中，链段分布是不均匀的，如图3-2所示。因此式（3-17）只适用于浓溶液。

*高分子溶液的混合热* 为了简化起见，从似晶格模型出发推导高分子溶液的混合热 $\Delta H_M$ 时只考虑最邻近一对分子之间的相互作用。我们用符号 1 表示溶剂分子，符号 2 表示高分子的一个链段，符号 [1-1]，[2-2] 和 [1-2] 分别表示相邻的一对溶剂分子，相邻的一对链段和相邻的一个溶剂与链段对。混合过程可用下式表示

$$\frac{1}{2}[1-1]+\frac{1}{2}[2-2]=[1-2]$$

用 $e_{11}$，$e_{22}$ 和 $e_{12}$ 分别表示它们的结合能。生成一对 [1-2] 时能量的变化为

$$\Delta e_{12}=e_{12}-\frac{1}{2}(e_{11}+e_{22})$$

假定溶液中有 $p_{12}$ 对 [1-2]，混合时没有体积的变化，则

$$\Delta H_M=P_{12}\Delta e_{12}$$

应用似晶格模型可计算出 $\Delta H_M$ 值。一个高分子周围有 $(Z-2)x+2$ 个空格，当 $x$ 很大时可近似等于 $(Z-2)x$，每个空格被溶剂分子所占的几率为 $\phi_1$，也就是说一个高分子可以生成 $(Z-2)x\phi_1$ 对 [1-2]，在溶液中共有 $N_2$ 个高分子，则

$$P_{12}=(Z-2)x\phi_1N_2=(Z-2)N_1\phi_2$$

所以

$$\Delta H_M=(Z-2)N_1\phi_2\Delta e_{12}$$

若令

$$\chi_1=\frac{(Z-2)\Delta e_{12}}{kT}$$

则

$$\Delta H_M=kT\chi_1N_1\phi_2=RT\chi_1n_1\phi_2 \tag{3-19}$$

$\chi_1$ 称为 Huggins 参数，它反映高分子与溶剂混合时相互作用能的变化。$\chi_1 kT$ 的物理意义表示当一个溶剂分子放到高聚物中去时所引起的能量变化。

*高分子溶液的混合自由能和化学位* 高分子溶液的混合自由能为

$$\Delta F_M=\Delta H_M-T\Delta S_M$$

将式（3-17）和（3-19）代入可得

$$\Delta F_M=RT(n_1\ln\phi_1+n_2\ln\phi_2+\chi_1n_1\phi_2) \tag{3-20}$$

溶液中溶剂的化学位变化 $\Delta\mu_1$ 和溶质的化学位变化 $\Delta\mu_2$ 分别为

$$\Delta\mu_1=\left[\frac{\partial(\Delta F_M)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2}=RT\left[\ln\phi_1+\left(1-\frac{1}{x}\right)\phi_2+\chi_1\phi_2^2\right] \tag{3-21a}$$

$$\Delta\mu_2=\left[\frac{\partial(\Delta F_M)}{\partial n_2}\right]_{T,P,n_1}=RT[\ln\phi_2-(x-1)\phi_1+x\chi_1\phi_1^2] \tag{3-21b}$$

与实验结果的比较　根据式（3-21a）可得

$$\ln\frac{p_1}{p_1^0}=\frac{\Delta\mu_1}{RT}=\ln(1-\phi_2)+\left(1-\frac{1}{x}\right)\phi_2+\chi_1\phi_2^2$$

从高分子溶液蒸气压 $p_1$ 和纯溶剂蒸气压 $p_1^0$ 的测量可计算出高分子-溶剂相互作用参数 $\chi_1$。

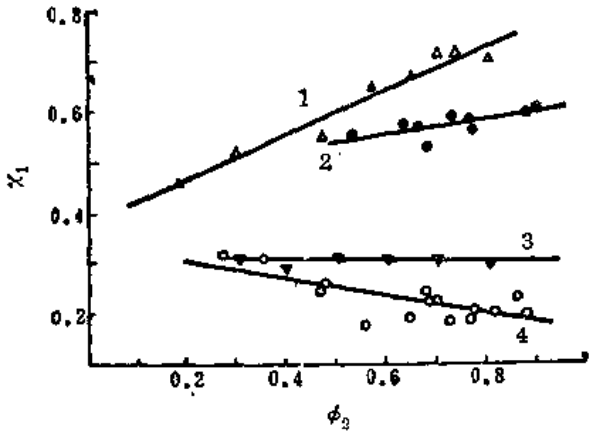



图 3-3　实验测定 $\chi_1$ 与浓度的关系

1——聚二甲基硅氧烷-苯体系；
2——聚苯乙烯-丁酮体系；
3——天然橡胶-苯体系；
4——聚苯乙烯-甲苯体系；

$\chi_1$ 应该与高分子溶液浓度无关。但是实验事实并不如此，除了个别体系外，大都与理论有偏差。从图 3-3 可见，只有天然橡胶-苯溶液的 $\chi_1$ 值与浓度 $\phi_2$ 无关，其它都与理论有很大偏离。尽管如此，由于这一理论所得到的热力学表达式甚为简单，可以用它粗略地描述高分子溶液的热力学性质，因此仍为大家所采用。

### 3.2.2　Flory 温度（$\theta$ 温度）的提出

Flory 将似晶格模型的结果应用于稀溶液，假定 $\phi_2\ll1$

则　$\ln\phi_1=\ln(1-\phi_2)=-\phi_2-\frac{1}{2}\phi_2^2\cdots$

式（3-21a）可改写成

$$\Delta\mu_1=RT\left[-\frac{1}{x}\phi_2+\left(\chi_1-\frac{1}{2}\right)\phi_2^2\right]\tag{3-22}$$

对于很稀的理想溶液，可从式（3-12）得出

$$\Delta\mu_1^i=\frac{\partial\Delta F_M^i}{\partial n_1}=RT\ln X_1\doteq-RT\ln X_2$$

因此式（3-22）的右边第一项相当于理想溶液中溶剂的化学位变化，第二项相当于非理想部分。非理想部分用符号 $\Delta\mu_1^E$ 表示，称为过量化学位。

$$\Delta\mu_1^E=RT\left(\chi_1-\frac{1}{2}\right)\phi_2^2\tag{3-23}$$

这里的上标 "$E$" 是指过量的意思。即

$$\Delta\mu_1=\Delta\mu_1^i+\Delta\mu_1^E$$

从上面的结果可知：高分子溶液即使浓度很稀也不能看作是理想溶液，必需是 $\chi_1=\frac{1}{2}$ 的溶液才能使 $\Delta\mu_1^E=0$，从而使高分子溶液符合理想溶液的条件。当 $\chi_1<\frac{1}{2}$ 时，$\Delta\mu_1^E<0$，使溶解过程的自发趋势更强。此时的溶剂称为该高聚物的良溶剂。

Flory 认为高聚物溶解在良溶剂中，高分子链段与溶剂分子的相互作用能远远大于高分子链段之间的相互作用能，使高分子链在溶液中扩张，这样高分子链的许多构象不能实现。因此除了由于相互作用能不等所引起的溶液性质的非理想部分外，还有构象数减少所引起的溶液性质的非理想部分。这样，溶液的过量化学位 $\Delta\mu_1^E$ 应该由两部分组成，一部分是热引起的，另一部分是熵引起的，由此引入了两个参数 $K_1$ 和 $\Psi_1$，$K_1$ 称为热参数，$\Psi_1$ 称为熵参数。由于相互作用能不等而引起的过量偏摩尔混合热、过量偏摩尔混合熵和过量化学位变化分别为

$$\overline{\Delta H}_1^E \equiv RTK_1\phi_2^2$$

$$\overline{\Delta S}_1^E \equiv R\Psi_1\phi_2^2$$

$$\Delta\mu_1^E = \overline{\Delta H}_1^E - T\overline{\Delta S}_1^E = RT(K_1-\Psi_1)\phi_2^2 \tag{3-24}$$

式（3-24）与式（3-23）相比，可知

$$\chi_1 - \frac{1}{2} = K_1 - \Psi_1 \tag{3-25}$$

为了方便起见，Flory 引进一个参数 $\theta$，其定义是

$$\theta \equiv \frac{K_1 T}{\Psi_1} \tag{3-26}$$

$\theta$ 的单位是温度，又称 $\theta$ 为 “Flory 温度”。

这样，

$$K_1 - \Psi_1 = \Psi_1\left(\frac{\theta}{T} - 1\right)$$

由式（3-24），溶剂的过量化学位可写成

$$\Delta\mu_1^E = RT\Psi_1\left(\frac{\theta}{T} - 1\right)\phi_2^2 \tag{3-27}$$

当 $T=\theta$ 时，式（3-27）的溶剂过量化学位 $\Delta\mu_1^E$ 为零，即高分子溶液的温度到达 $\theta$ 温度时，其热力学性质与理想溶液没有偏差。这样，我们就可以利用有关理想溶液的定律来处理高分子溶液了。

但必须指出：真正的理想溶液在任何温度下都呈现理想行为，而在 $\theta$ 温度时的高分子稀溶液只是 $\Delta\mu_1^E=0$ 而已。$\overline{\Delta H_1}$ 和 $\overline{\Delta S_1}$ 都不是理想值，只是两者的效应刚巧相互抵消，$K_1=\Psi_1\neq 0$。所以 $\theta$ 温度相当于实际气体的 Boyle 温度。在高分子科学中的 $\theta$ 溶液是一种假的理想溶液。

通常，可以通过选择溶剂和温度以满足 $\Delta\mu_1^E=0$ 的条件，我们把这种条件称为 $\theta$ 条件，或 $\theta$ 状态。$\theta$ 状态下所用的溶剂称为 $\theta$ 溶剂，$\theta$ 状态下所处的温度称为 $\theta$ 温度，它们两者是密切有关相互依存的。对于某种聚合物，当溶剂选定以后，可以改变温度以满足 $\theta$ 条件；也可选定某一温度，然后改变溶剂的品种，或利用混合溶剂，调节溶剂的成分以达到 $\theta$ 条件。表 3-5 列出了一些高聚物的 $\theta$ 溶剂和 $\theta$ 温度。

**表3-5 某些高聚物的 $\theta$ 溶剂和 $\theta$ 温度**

| 高聚物 | 溶剂 | $\theta$ 温度℃ | 高聚物 | $\theta$ 溶剂 | $\theta$ 温度℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| 聚丁烯-1(无规) | 苯甲醚 | 86.2 | 聚苯乙烯（无规） | 十氢萘 | 31 |
| 聚乙烯 | 二苯醚 | 161.4 | | 环己烷 | 35 |
| 聚异丁烯 | 乙苯 | −24.0 | 聚氯乙烯（无规） | 苯甲醇 | 155.4 |
| | 甲苯 | −13.0 | 丙烯腈-苯乙烯共聚物 | 苯/甲醇 66.7/33.3 | 25 |
| | 苯 | 24.0 | 聚甲基丙烯酸甲酯 | 丙酮 | −55 |
| | 四氯化碳/二氧六环 83.8/36.2 | 25.0 | （无规） | 丙酮/乙醇 47.7/52.3 | 25 |
| | | | 丁苯橡胶 70/30 | 正辛烷 | 21 |
| | 氯仿/正丙醇 77.1/22.9 | 25.0 | 尼龙 66 | 2.3MKCl 的 90%甲酸溶液 | 28 |
| 聚丙烯(无规) | 氯仿/正丙醇 74/26 | 25.0 | | | |
| 聚丙烯(等规) | 二苯醚 | 145-146.2 | 聚二甲基硅氧烷 | 乙酸乙酯 | 18 |
| 聚苯乙烯(无规) | 环己烷/甲苯 86.9/13.1 | 15 | | 甲苯/环己醇 66/34 | 25 |
| | 甲苯/甲醇 20/80 | 25 | | 氯苯 | 68 |

### 3.2.8 Flory-Krigbaum 稀溶液理论[15]

Flory-Krigbaum 稀溶液理论的基本假定是：

（1）整个高分子稀溶液可看作被溶剂化了的高分子“链段云”一朵朵地分散在溶液中，如图 3-2 所示。对整个溶液来说，链段分布是不均匀的，有的地方链段分布较密，有的地方几乎没有链段。即使在链段云内部链段分布也是不均匀的，中心部位的密度较大，愈向外密度愈小，并假设链段云内链段密度的经向分布符合高斯分布。

（2）在稀溶液中，一个高分子很难进入另一个高分子所占的区域，也就是说，每个高分子都有一个排斥体积 $u$。排斥体积的大小与高分子相互接近时的自由能变化有关。如果高分子链段与溶剂分子的相互作用能大于高分子链段与高分子链段的相互作用能，则高分子被溶剂化而扩张，使高分子不能彼此接近，高分子的排斥体积 $u$ 就很大；如果高分子链段与高分子链段的相互作用能等于高分子链段与溶剂的相互作用能，高分子与高分子可以与溶剂分子一样彼此接近，互相贯穿，这样排斥体积为零，相当于高分子处于无扰的状态。

根据以上的假设，Flory-Krigbaum 推导出排斥体积 $u$ 与高分子的分子量和溶液的温度之间的关系为

$$u=2\psi_1\left(1-\frac{\theta}{T}\right)\frac{\overline{v^2}}{V_1}m^2F(X) \tag{3-28}$$

$$X=\text{常数}\times\frac{\overline{v^2}}{\widetilde{V}_1 N}\left(\frac{M}{\overline{h^2}}\right)^{3/2}M^{1/2}\psi_1\left(1-\frac{\theta}{T}\right) \tag{3-29}$$

式中 $\overline{v}$ 是高分子的偏微比容，$\widetilde{V}_1$ 是溶剂的摩尔体积，$V_1$ 是溶剂分子的体积，$m$ 是一个高分子的质量，$\overline{h^2}$ 是高分子在溶液中的均方末端距，$M$ 是其分子量。$F(X)$ 是一个很复杂的函数，它随 $X$ 值的增大而减小（见图 3-4）。从式（3-29）可知温度愈高，$X$ 值愈大；温度愈低则 $X$ 值愈小，当 $T=\theta$ 时，$X$ 值为零，此时的 $F(X)=1$。

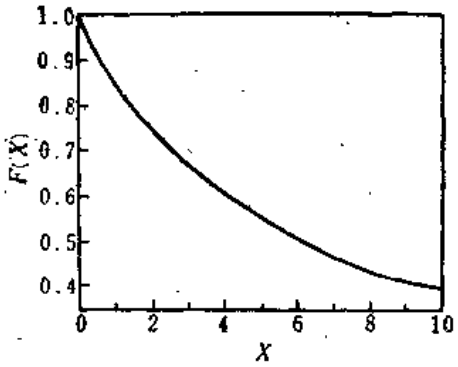



图 3-4 Flory-Krigbaum 计算得到的 $F(X)$ 与 X 的关系

Flory和Krigbaum 把稀溶液中的一个高分子看作体积为 $u$ 的刚性球，推导出溶液的混合自由能。首先假定有 $N_2$ 个这样的刚性球分布在体积为 $V$ 的溶液中，它的排列方法数应为

$$Q=\text{常数}\times\prod_{i=0}^{N_2-1}(V-iu)=\text{常数}\times V^{N_2}\prod_{i=0}^{N_2-1}\left(1-\frac{iu}{V}\right) \tag{3-30}$$

对于非极性的高分子溶液，溶解过程的热效应很小，可看作为零，$\Delta H_M\approx 0$，所以 $\Delta F_M=-T\Delta S_M=-kT\ln Q$

$$\Delta F_M=-kT\left[N_2\ln V+\sum_{i=0}^{N_2-1}\ln\left(1-\frac{iu}{V}\right)\right]+\text{常数}'$$

稀溶液的 $\frac{iu}{V}\ll 1$，上式中的 $\ln\left(1-\frac{iu}{V}\right)$ 可用级数展开，并略去高次项，可得

$$\Delta F_M = -kT\left[N_2 \ln V - \sum_{i=0}^{N_2-1} \frac{iu}{V}\right] + 常数'$$

$$= -kT\left[N_2 \ln V - \frac{N_2^2}{2}\frac{u}{V}\right] + 常数' \tag{3-31}$$

由热力学第二定律可导出稀溶液的渗透压为

$$\Pi = -\frac{\Delta u_1}{\widetilde{V}_1} = -\frac{1}{\widetilde{V}_1}\frac{\partial \Delta F_M}{\partial n_1}$$

$$= -\frac{1}{\widetilde{V}_1}\frac{\partial \Delta F_M}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial n_1} = -\frac{\partial \Delta F_M}{\partial V}$$

式中 $n_1$ 与 $\widetilde{V}_1$ 分别为溶剂的摩尔数与偏摩尔体积。以式（3-31）代入上式，并以 $c$ 表示溶液浓度（单位体积溶液中所含溶质的克数），可得

$$\Pi = kT\left[\frac{N_2}{V} + \frac{u}{2}\left(\frac{N_2}{V}\right)^2\right] = RT\left[\frac{c}{M} + \frac{\widetilde{N}u}{2M^2}c^2\right] \tag{3-32}$$

式中 $R$、$\widetilde{N}$ 与 $M$ 分别为气体常数、Avogadro 常数与溶质的分子量。

通过实验可以测定高分子溶液的渗透压，它与溶液浓度的关系可用维利展开式表示

$$\frac{\Pi}{c} = RT[A_1 + A_2 c + \cdots] \tag{3-33}$$

式中 $A_1$ 与 $A_2$ 分别称为第一与第二维利系数。将式（3-33）与式（3-32）相比，可知

$$A_2 = \frac{\widetilde{N}u}{2M^2} \tag{3-34}$$

将式（3-28）代入上式，则得

$$A_2 = \frac{\overline{v^2}}{\widetilde{V}_1}\psi_1\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)F(X) \tag{3-35}$$

由上式可见，当温度 $T=\theta$ 时，$A_2=0$，$u=0$.

对于真实的高分子在溶液中的排斥体积可分为两部分：一部分是外排斥体积；另一部分是内排斥体积。外排斥体积是由于溶剂与高分子链段的相互作用能大于高分子链段与高分子链段之间的相互作用能，高分子被溶剂化而扩张，使两个高分子之间不能彼此靠近而引起的；内排斥体积是由于分子有一定的粗细，链的一部分不能同时停留在已为链的另一部分所占有的空间所引起的。当溶液无限稀释时外排斥体积可趋于零而内排斥体积总是不等于零。如果链段比较刚性或链段与链段之间的排斥作用较大则内排斥体积为正值；如果链段比较柔性或链段与链段之间的吸引力较大，链相互接触的两部分体积可以小于它们各自的体积之和，则内排斥体积为负值。这种内排斥体积为负值的链称为塌陷线团（collapse coil）。在特殊情况下，正的外排斥体积和负的内排斥体积正好抵消，$u=0$，线团的行为正好像无限细的（不占体积的）链一样，处于无干扰的状态，这种状态的尺寸称为无扰尺寸。这时的溶液可看作高分子的理想溶液。

在 $T>\theta$ 时，由于溶剂化作用，相当于在高分子链的外面套了一层由溶剂组成的套管，它使卷曲着的高分子链伸展。温度愈高，溶剂化作用愈强，相当于套管愈厚，链也愈伸展。因此高分子链的均方末端距与均方旋转半径由 $\theta$ 状态下的 $\overline{h_\theta^2}$ 与 $\overline{S_\theta^2}$ 扩大成为 $\overline{h^2}$ 与 $\overline{S^2}$。可以用一个参数 $\alpha$ 来表示高分子链扩张的程度，

$$\alpha \equiv \left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}}\right)^{1/2} \equiv \left(\frac{\overline{S^2}}{\overline{S_0^2}}\right)^{1/2} \tag{3-36}$$

$\alpha$ 称为扩张因子或溶胀因子，是无因次的量。它的值与温度、溶剂性质、高分子的分子量、溶液的浓度等有关。

Flory-Krigbaum 从理论上推导出

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m\psi_1\left(1-\frac{\theta}{T}\right)M^{1/2} \tag{3-37}$$

这里的 $C_m$ 是一常数，从上式可知，当 $T>\theta$ 时，$\alpha>1$，高分子链在溶液中扩张。通常称 $\alpha>1$ 的溶剂为该高聚物的良溶剂。

如果溶剂很良，$\alpha \gg 1$，即 $\alpha^5 \gg \alpha^3$，则式 (3-35) 可近似地写成

$$\alpha^5 \propto M^{1/2} \quad 或 \quad \alpha \propto M^{0.1} \tag{3-38}$$

式中 "$\propto$" 是表示比例于的意思。

由高分子的构象统计理论可知，对于分子量足够大的柔性高分子链来说，$\overline{h_0^2} = nl^2 \propto M$，或 $\overline{S_0^2} \propto M$。在良溶剂中，由式 (3-36) 及 (3-38)，可得

$$(\overline{S^2})^{1/2} = \alpha(\overline{S_0^2})^{1/2} \propto M^{0.6}$$

若用 $S$ 表示旋转半径的均方根值，简称旋转半径，那么上式可简写成

$$S \propto M^{0.6} \tag{3-39}$$

这是 Flory 推导出来的分子量足够大的柔性高分子链在良溶剂稀溶液中分子尺寸与分子量的关系。已经有许多实验证实了这个结果。

在良溶剂中排斥体积 $u$ 应该与 $S^3$ 成正比，即 $u \propto M^{1.8}$。根据式 (3-34)，可导出高分子在良溶剂稀溶液中 $A_2$ 与 $M$ 的关系为

$$A_2 \propto M^{-0.2}$$

实验测得许多高分子-溶剂体系的 $A_2 \propto M^{-0.2\pm0.05}$。

在以上介绍的 Flory-Huggins 理论和 Flory-Krigbaum 理论中都有严重缺点，两者都没有考虑到高聚物与溶剂混合时会有体积的变化，因为纯溶剂中的自由体积比高聚物中的自由体积要大些，混合过程相当于汽化的溶剂分子冷凝到凝聚的高聚物中去，所以混合过程体积的变化是负的。由于体积缩小而使高分子链段与溶剂分子之间的距离更接近，也使体系的能量降低而更稳定。也就是说，由于混合时体积缩小而有热量放出，而且距离接近后构象熵也减少。因此，混合热不仅包括式 (3-19) 所表示的那部分正值，还要包括由于体积变化所引起的那部分负值，混合熵除了式 (3-17) 所表示的以外也要包括由于体积变化所引起的那部分熵的减少。后来，Prigogine-Flory 和 Eichinge[6] 利用液体的状态方程处理了溶剂、高聚物和溶液，推导出混合时体积的变化 $\Delta V_M$，混合热 $\Delta H_M$ 以及新的相互作用参数 $\chi$ (不是 $\chi_1$) 与浓度的关系，所谓对应态理论使理论向前推进一步。但是表达式比较繁琐，使用不方便，而且用宏观的物理量 ($\Delta\overline{H}_1, \Delta\mu_1, \Delta\overline{S}_1$ 等等) 来验证这些理论，精度较差，很难发现理论中存在的问题。近年来新的实验技术不断发展，尤其是激光光子相关光谱、X 光小角散射及中子散射的出现，可以测定高分子溶液的一些微观参数，这大大有利于理论工作的发展。因此在 70 年代，高分子溶液理论又出现了新的面貌，例如 P.G.de Gennes 等将统计物理中的标度概念引入高分子溶液中，用自洽场和重整群等近代物理方法和数学工具处理高分子溶液理论，得出较多新的结果。由于需要较多的数理基础，

不再在此一一赘述了。

## 第三节　高分子的亚浓溶液[7]

在上一节，我们根据热力学原理讨论了高分子溶液的性质，特别是分子在良溶剂稀溶液中的尺寸、形态以及高分子和溶剂相互作用的有关参数。例如扩张因子 $\alpha$、排斥体积 $u$、Huggins 参数 $\chi_1$ 和第二维利系数 $A_2$ 等。这些物理量只与高分子的分子量、溶质与溶剂的性质以及溶液的温度有关，而与溶液的浓度无关。因为在稀溶液中，高分子线团是彼此分离互不相关的。当溶液浓度增大，高分子互相接近时，溶液的热力学性质与分子尺寸都会发生变化、上节的理论就不完全适合了。必须用新的理论处理这种溶液。因此，提出了亚浓溶液的概念。

### 3.3.1　临界交叠浓度 $c^*$

首先提出亚浓溶液概念的是P.G.de Gennes。考虑问题的出发点是：在稀溶液中，高分子线团是互相分离的，溶液中的链段分布不均一，如图 3-5($a$) 所示；当浓度增大到某种程度后，高分子线团互相穿插交叠，整个溶液中的链段分布趋于均一，如图 3-5($c$) 所示，这种溶液称为亚浓溶液；在这两种溶液之间，若溶液浓度从稀向浓逐渐增大，孤立的高分子线团则逐渐靠近，靠近到开始成为线团密堆积时的浓度，称为临界交叠浓度，用 $c^*$ 表示，$c^*$ 又称为接触浓度。此种溶液的示意图见图3-5($b$)。显然，这个临界值不是很明显的。严格地说应该是由状态 ($a$) 到状态 ($c$) 的一个过渡区。我们可以近似地把 $c^*$ 看成单独线团内部的局部浓度。如果用 $v_2$ 表示每个高分子在溶液中的体积，则

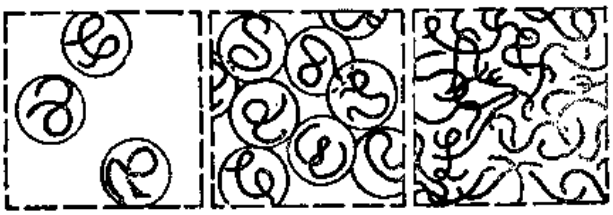



图 3-5　稀溶液向亚浓溶液过渡
(a)稀溶液　(b)发生交叠　(c)亚浓溶液

$$c^* = M/\widetilde{N}v_2$$

式中 $\widetilde{N}$ 为 Avogadro 常数，$M$ 为高分子的分子量。$v_2$ 应当与旋转半径的三次方成正比，于是

$$c^* \propto M/S^3$$

利用式 (3-39)，得

$$c^* \propto M^{-0.8} = M^{-4/5} \tag{3-40}$$

### 3.3.2　亚浓溶液的渗透压

上一节所讨论的是 $c \ll c^*$ 时的稀溶液情况，Flory 把高分子看作体积为 $u$ 的刚性球分散在溶液中，从而导出渗透压的表达式

$$\Pi = RT\left(\frac{c}{M} + \frac{\widetilde{N}u}{2M^2}c^2 + \cdots\right)$$

因为 $u$ 与 $S^3$ 成正比，我们把上式改写成

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{c}{M} + 常数 S^3\left(\frac{c}{M}\right)^2 + 0\left(\frac{c}{M}\right)^3 + \cdots \tag{3-41}$$

也可把上式写成$\left(S^3\frac{c}{M}\right)$的函数

$$\frac{\Pi}{RT}=\frac{c}{M}f\left(S^3\frac{c}{M}\right)$$

或

$$\frac{\Pi}{RT}=\frac{c}{M}f\left(\frac{c}{c^*}\right) \tag{3-42}$$

这里的$f\left(\frac{c}{c^*}\right)$是无量纲的量。因假定是无热溶液，$f\left(\frac{c}{c^*}\right)$应具有下列性质：

1．当$c\ll c^*$时，根据式（3-41）和（3-42），有

$$f\left(\frac{c}{c^*}\right)=1+常数\left(\frac{c}{c^*}\right)$$

在$\lg\Pi-\lg c$图上，应出现斜率为1的直线。

2．当$c\gg c^*$时，所有的热力学性质都必定达到某种极限值，该值与浓度有关而与分子量无关。因为此时溶液中的高分子链段分布已经均一，由许多分子量为$M$的链组成的溶液和由一个分子量为无穷大的单链充满整个容器所组成的溶液相比，只要两者的浓度相等，其热力学性质即应该没有差别。

根据如上分析，当$c\gg c^*$时，必须消除式（3-42）中的前置因子$M$。也就是说，$f\left(\frac{c}{c^*}\right)$不应该是$\frac{c}{c^*}$的级数展开，而应当是$\frac{c}{c^*}$的简单幂次，如下式

$$f\left(\frac{c}{c^*}\right)=B\left(\frac{c}{c^*}\right)^m=B'c^mM^{4m/5} \tag{3-43}$$

式中$B$与$B'$为与$c$和$M$无关的前置因子，$m$为指数。将上式代入式（3-42），得

$$\frac{\Pi}{RT}=\frac{c}{M}B'c^mM^{4m/5}=B'c^{m+1}M^{4m/5-1}$$

要使$\Pi$与$M$无关，必须使$m=5/4$，于是

$$\frac{\Pi}{RT}=B'c^{9/4} \tag{3-44}$$

那么，此时，在$\lg\Pi$-$\lg c$图上，曲线的斜率应该为9/4。式（3-44）称为des Cloiseaux定律，已为光散射和渗透压等实验所证实。图3-6即为从稀溶液到亚浓溶液渗透压-浓度关系示意图。

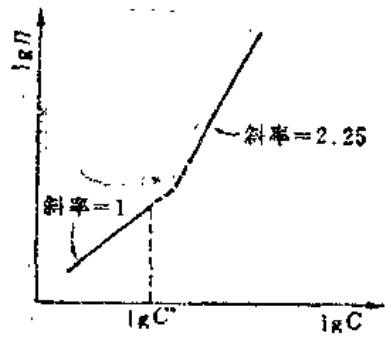


图3-6 从稀溶液到亚浓溶液渗透压-浓度关系示意图

上述渗透压与浓度的关系显然与Flory所导出的结果不同（见第四章）。Flory的渗透压表达式为

$$\frac{\Pi}{RT}=\frac{c}{M}+\frac{1}{\tilde{V}_1\rho_2^2}\left(\frac{1}{2}-\chi_1\right)c^2+\cdots \tag{4-27}$$

式中$\tilde{V}_1$为溶剂的偏摩尔体积，$\rho_2$为溶质的密度。当$c\gg c^*$时，$c\gg 1/M$，使上式的右边第二项起支配作用，可简写成

$$\frac{\Pi}{RT}\propto c^2 \tag{3-45}$$

上式与式（3-44）相比，$c$的指数相差1/4。这反映出亚浓溶液中有相关效应，$c^{1/4}$即称为

相关因子。

根据试样的分子量与旋转半径，可由下式估算 $c^*$ 之值

$$c^*=\frac{M}{\widetilde{N}\rho_2 S^3} \tag{3-46}$$

表 3-6 是聚苯乙烯在苯中的旋转半径和接触浓度 $c^*$ 之值。

**表 3-6 聚苯乙烯在苯中的 $s$ 和 $c^*$ 之值**

| $\overline{M}_w$ 克/摩尔 | $S$ Å | $c^*\times10^2$ 克/克 |
|---|---|---|
| $2.4\times10^4$ | 58.6 | 22.6 |
| $1.71\times10^5$ | 188 | 4.85 |
| $3.2\times10^5$ | 273 | 2.96 |
| $6.1\times10^5$ | 401 | 1.79 |
| $1.27\times10^6$ | 621 | 1.00 |
| $3.8\times10^6$ | 1190 | 0.425 |
| $8.4\times10^6$ | 1910 | 0.228 |
| $2.4\times10^7$ | 3570 | 0.099 |

由表可见，对于分子量为 $3.8\times10^6$ 的聚苯乙烯来说，只要浓度大于 $4.25\times10^{-3}$ 克/克，就是亚浓溶液了。此时就应当考虑相关效应对渗透压的影响。

### 3.3.3 亚浓溶液中高分子链的尺寸

为了表征亚浓溶液中高分子链的尺寸，我们引进相关长度与串滴模型的概念。如果我们给亚浓溶液中高分子在某一瞬间的构象拍一照片的话，则如图 3-7 所示。看上去很像具有某种网眼的交联网。网眼的平均尺寸用 $\xi$ 表示，称为相关长度。$\xi$ 的表达式的建立基于两点假定：

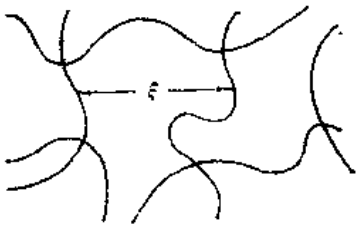


图 3-7 亚浓溶液中高分子链的相关长度

1. 当 $c>c^*$ 时，因为高分子链的尺寸比网眼尺寸长得多，所以 $\xi$ 值只与浓度有关而与分子量无关。

2. 当 $c=c^*$ 时，因为线团刚刚接触，还未相互贯穿，因此网眼的大小与一个线团的尺寸 $S$ 差不多。

根据这两个条件，可导出如下公式

$$\xi(c)=S\left(\frac{c^*}{c}\right)^n \qquad (c>c^*) \tag{3-47}$$

这里的指数必须满足一个条件，使 $S$ 中所含的 $M$ 的幂次与 $c$ 中所含的 $M$ 的幂次相互抵消而使 $\xi(c)$ 与 $M$ 无关。那么，由式 (3-39) 和 (3-40) 可知，$n=3/4$。因此

$$\xi(c)\propto c^{-3/4} \tag{3-48}$$

这样，相关长度 $\xi$ 将随浓度 $c$ 的增大而很快地减小。将上式与式 (3-44) 相比，可得

$$\frac{\Pi}{RT}\propto\frac{1}{\xi^3} \tag{3-49}$$

这意味着，亚浓溶液中高分子链的相关长度可通过渗透压进行测定。

现在我们把注意力集中到亚浓溶液中一条特定的链，例如混溶在普通链中的一条氘化

标记的链。我们可以把此链看作由一串尺寸为$\xi$的单元或小滴（blobs）组成。如图3-8所示。在每个小滴内部，链不与其它的链相作用，这样，Flory的溶胀线团定律在这里仍旧适用。可通过式（3-39）把每个小滴中的重复单元数$g$与尺寸$\xi$联系起来，于是

$$\xi \propto g^{3/5} \quad 或 \quad g \propto \xi^{5/3}$$

以式（3-48）代入上式，得

$$g \propto c^{-5/4} \tag{3-50}$$

也可写成

$$g \propto c\xi^3 \tag{3-51}$$

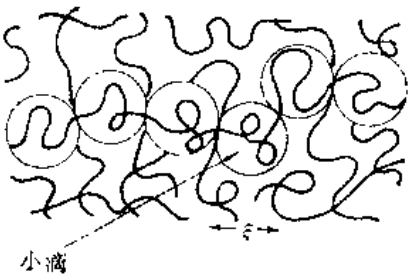


图3-8 亚浓溶液中的串滴模型

上式说明溶液基本上是一种小滴的密堆积体系。而满足Flory定律的条件是高分子链在大的尺度上要具有高斯链的性质。链的尺寸可由等效自由结合链的均方末端距或均方旋转半径表征。链的统计单元为一个小滴。若整条高分子链含$N$个重复单元，则统计单元数为$N/g$，长度为$\xi$。那么整条链的均方旋转半径存在如下关系

$$S^2 \propto \frac{N}{g}\xi^2 \propto \frac{N}{c\xi}$$

以式（3-48）代入上式，得

$$S^2 \propto Nc^{-1/4} \qquad (c>c^*) \tag{3-52}$$

这就是说，在亚浓溶液中高分子链的尺寸不仅与分子量有关，而且与溶液的浓度有关。这是Daoud用串滴模型推导的结果[8]。而Flory的结果是$S^2 \propto N^{6/5}$，分子尺寸只取决于分子量而与浓度无关。Daoud的实验支持前者。图3-9是Daoud得到的氘化聚苯乙烯链的均方旋转半径与浓度的关系。方法是将氘化聚苯乙烯溶解在普通聚苯乙烯的二硫化碳溶液中，溶液的总浓度为$c$。用中子小角散射法测定氘化聚苯乙烯的均方旋转半径$S^2$，在双对数坐标纸上以$S^2/\overline{M}_w$对$c$作图，当$c>c^*$时，曲线的斜率为$-1/4$。此结果使式（3-52）得到了实验的支持。

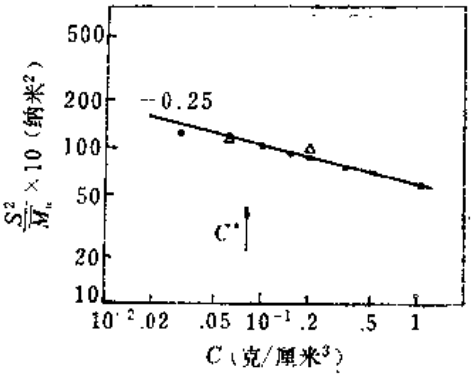


图3-9 氘化聚苯乙烯的均方半径与浓度的关系
（●$M=1.14\times10^5$；△$M=5\times10^5$）

高分子在稀溶液中的热力学性质、分子尺寸和形态等的研究已经有40多年的历史，并且以Flory为首提出过各种各样的理论，不论是实验方面还是理论方面都比较成熟。可是对于亚浓溶液和浓溶液来说，由于高分子本身体系的复杂性、研究方法的困难和理论的不成熟，还不够清楚。近年来，高分子科学家们利用中子散射、光子相关光谱、X光小角散射及荧光光谱等近代方法研究从稀溶液向亚浓溶液过渡时高分子尺寸的变化以及高分子尺寸和形态与溶剂性质、分子量等参数间的关系，将会对理论发展起很大的推动作用。例如钱人元教授等利用荧光光谱测定聚苯乙烯试样在二氯乙烷溶剂中所产生的激基缔合物荧光强度的方法，提出了动态接触浓度$c_s$和穿插交叠浓度$c^+$等概念[9][10]，都是令人感兴趣的。

## 第四节　高分子浓溶液

### 3.4.1　高聚物的增塑

为了改变某些高聚物的使用性能或加工性能，常常在高聚物中混溶一定量的高沸点、低挥发性的小分子物质，例如在聚氯乙烯成型过程中常加入30—50 %的邻苯二甲酸二丁酯。这样，一方面可以降低它的流动温度，以便在较低温度下加工．另一方面，由于这些物质仍保留在制件中，使分子链比未增塑前较易活动，其玻璃化温度自80 ℃降至室温以下，弹性大大增加。从而改善了制件的耐寒、抗冲击等性能，使聚氯乙烯能制成柔软的薄膜、胶管、电线包皮和人造革等制品。

添加到线型高聚物中使其塑性增大的物质称为增塑剂。表3-7列举了几种聚合物增塑剂的实际例子。

表3-7　增塑剂的实例

| 聚合物 | 增塑剂 |
|---|---|
| 硝酸纤维素 | 樟脑，邻苯二甲酸二丁酯，蓖麻油 |
| 醋酸纤维素 | 邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸二乙酯 |
| | 磷酸三苯酯，磷酸三氯代乙酯 |
| 聚氯乙烯(及共聚物) | 邻苯二甲酸二丁酯，癸二酸二丁酯 |
| | 邻苯二甲酸二辛酯，磷酸三甲酚酯 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 邻苯二甲酸二丁酯 |
| 天然橡胶 | 矿物油，煤焦油 |

从化学结构上可将增塑剂分为如下几类：（1）邻苯二甲酸酯类；（2）磷酸酯类；（3）乙二醇和甘油类；（4）己二酸和癸二酸酯类；（5）脂肪酸酯类；（6）环氧类；（7）聚酯类；（8）其它如氯化石蜡、氯化联苯、丙烯腈-丁二烯共聚物等。由此可见，增塑剂不仅限于小分子物质，某些柔性的高分子物质也可起到增塑作用。

至于增塑剂能起增塑作用的道理一般都认为由于增塑剂的加入导致高分子链间相互作用的减弱。然而，非极性增塑剂对非极性高聚物的增塑作用与极性增塑剂对极性高聚物的增塑作用不同。非极性增塑剂溶于非极性聚合物中，使高分子链之间的距离增大，从而使高分子链之间的作用力减弱，链段间相互运动的摩擦力也减弱。这样，使原来在本体中无法运动的链段能够运动，因而玻璃化温度降低，使高弹态在较低温度下出现。所以，增塑剂的体积愈大其隔离作用愈大。而且长链分子比环状分子与高分子链的接触机会多，因而所起的增塑作用也较为显著。非极性增塑剂使非极性高聚物的玻璃化温度降低的数值，与增塑剂的体积分数成正比，

$$\Delta T = a\phi$$

$\phi$是增塑剂的体积分数，$a$是比例常数。长链化合物比同分子量的环状化合物的增塑作用大。加入增塑剂后，高聚物的熔融粘度大大降低。

在极性高聚物中，由于极性基团或氢键的强烈相互作用，在分子链间形成了许多物理交联点。增塑剂分子进入大分子链之间，其本身的极性基团与高分子的极性基团相互作用，从而破坏了高分子间的物理交联点，使链段运动得以实现。因此使高聚物玻璃化温度

降低值与增塑剂的摩尔数成正比，与其体积无关。

$$\Delta T = \beta n$$

式中 $n$ 是增塑剂的摩尔数，$\beta$ 是比例常数。

可想而知，如果某种增塑剂分子中含有两个可以破坏高分子物理交联点的极性基团，则增塑效果更好，用量只要普通增塑剂的一半。实际上高聚物的增塑往往兼有以上两种类型的情况。

增塑剂的选择必须考虑以下几个因素：

(1) *互溶性* 从以上分析可知，增塑剂的增塑作用的发挥，一般说来，其本身必须充填到高聚物的分子与分子之间，以分子为单位进行混合，因此可以说，增塑了的高聚物是均相的浓溶液。要使这种浓溶液的性质稳定，不致因时间的延续而分相，就要求增塑剂是高聚物的溶剂，否则即使用机械方法强行混合，体系也不稳定，时间长了会分相，使增塑剂呈微滴状态凝结于制件表面，以致影响制件性能。关于增塑剂的选择与第一节中所讨论的溶剂的选择原则相同。

增塑剂与高聚物的互溶性与温度有关。一般高温互溶性好，低温互溶性差。有些增塑的高聚物，当温度降低至某一值(或升高到某一值)时，会产生相分离。刚刚产生相分离时的温度，称雾点，雾点愈低，制品的耐低温性能愈好。此外，有些增塑剂与高分子仅是部分互溶，也可起到增塑作用。

(2) *有效性* 选择增塑剂时，总希望加入尽可能少的增塑剂而得到尽可能大的增塑效果，这只是选择增塑剂的一个标准。由于增塑剂的加入，一方面提高了产品的弹性、耐寒性和抗冲击强度，另一方面却降低了它的硬度、耐热性和抗张强度。前者称为增塑剂的积极效果，后者称为消极效果，对增塑剂的有效性的衡量应兼顾这两方面的效果。假若某增塑剂的积极效果显著而消极效果在允许的范围之内，则这样的增塑剂可称为有效的增塑剂。

(3) *耐久性* 为了使产品的性能在长期使用下保持不变，就要求增塑剂稳定地保存在制品中，因此，首先，要求增塑剂具有较高的沸点，使它的挥发速度尽量慢一些。但同时要求其凝固点不得高于使用温度。其次，要求它的水溶性小一些，以免制品在水洗时，增塑剂被水萃取。第三，增塑剂的迁移性愈小愈好。因为，含有增塑剂的薄膜常用来包装粉料、化肥、药材、食品等物品，若增塑剂的迁移性较大，它就会从薄膜中转移到其它物品中去。这不仅失去其包装性能，而且会沾污其它物品。从这一角度考虑，某些低分子量的聚合物应该是较为理想的增塑剂。

此外，还要求增塑剂具有一定的抗氧性及对热和光的稳定性。对于食具和包装食品用的薄膜，还要求增塑剂具有明亮的光泽、无臭、无味和无毒。因为增塑剂的用量很大，还要求它价廉易得。

以上所讨论的增塑作用都称为外增塑。

对某些结晶性高聚物，由于结晶区分子排列紧密规整，增塑剂很难进入晶区；或者高分子极性很强，高聚物分子之间作用力很大，找不到增塑剂分子与高聚物分子之间的作用力大于高聚物自身之间作用力的增塑剂。这时可采用化学的方法进行增塑，即在高分子链上引入其它取代基或短的链段，使结晶破坏，分子链变柔，易于活动，这种方法称为内增塑。如纤维素的酯化，破坏了纤维素分子与分子之间的氢键作用，即属于这种类型。聚氯

乙烯和少量醋酸乙烯酯及硬脂酸乙烯酯进行共聚也可称为内增塑。

### 3.4.2 纺丝液

在纤维工业中所采用的纺丝方法，或是将聚合物熔融，或是将聚合物溶解在适当的溶剂中配成浓溶液，然后由喷丝头喷成细流，经冷凝或凝固成为纤维。前者称为熔融纺丝，例如锦纶、涤纶等合成纤维都采用这种纺丝方法；后者称为溶液纺丝。有些合成纤维，如聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚氯乙烯以及某些化学纤维如醋酸纤维素、硝酸纤维素等都无法用升高温度的办法使之处于流动状态，因为它们的分解温度较低，在未达流动温度时即已分解，因此只能将它们配成浓溶液，进行纺丝。

在制备纺丝溶液时，对溶剂的要求有以下几点：

（1）溶剂必须是聚合物的良溶剂，以便配成任意浓度的溶液。不同的产品，纺丝液的浓度不同，一般在15%至40%之间。

（2）溶剂有适中的沸点。如果沸点过低，溶剂消耗太大，而且在成型时，由于溶剂挥发过快致使纤维成型不良。如果溶剂沸点过高，则不容易将其从纤维中除去，使加工设备复杂化；

（3）溶剂要不易燃，不易爆，无毒性。

（4）溶剂来源丰富，价格低廉，回收简易，在回收过程中不分解变质。

此外，像油漆等流延成膜所用的溶液都是高分子的浓溶液，其对于溶剂的要求与纺丝液大致相同，不再一一赘述。

### 3.4.3 凝胶和冻胶

高聚物溶液失去流动性时，即成为凝胶和冻胶，例如溶胀后的高聚物，食物中的琼脂，许多蛋白质，动植物的组织等。

冻胶是由范德华力交联形成的，加热可以拆散范德华力交联，使冻胶溶解。冻胶可分两种：如果形成分子内的范德华力交联，成为分子内部交联的冻胶。高分子链为球状结构，不能伸展，粘度小。若将此溶液真空浓缩成为浓溶液，其中每一个高分子本身是一个冻胶。所以，可以得到粘度小而浓度高达30—40%的浓溶液。如果在溶液纺丝时遇到这样的冻胶溶液，由于分子链自身的蜷曲而不易取向，得不到高强度的纤维。如果形成分子间的范德华力交联，则得到伸展链结构的分子间交联的冻胶，粘度较大。用加热的方法可以使分子内交联的冻胶变成分子间交联的冻胶，此时溶液的粘度增加。因此用同一种高聚物，配成相同浓度的溶液，其粘度可以相差很大，用不同的处理方法可以得到不同性质的两种冻胶，也可以得到两种冻胶的混合物。

凝胶是高分子链之间以化学键形成的交联结构的溶胀体，加热不能溶解也不能熔融。它既是高分子的浓溶液，又是高弹性的固体，小分子物质能在其中渗透或扩散。自然界的生物体都是凝胶，一方面有强度可以保持形状而又柔软；另一方面允许新陈代谢，排泄废物和吸取营养。

交联结构的高聚物不能为溶剂所溶解，却能吸收一定量的溶剂而溶胀，形成凝胶。在溶胀过程中，一方面溶剂力图渗入高聚物内使其体积膨胀；另一方面，由于交联高聚物体积膨胀导致网状分子链向三度空间伸展，使分子网受到应力面产生弹性收缩能，力图使分

子网收缩。当这两种相反的倾向相互抵消时，达到了溶胀平衡。交联高聚物在溶胀平衡时的体积与溶胀前体积之比称为溶胀比 $Q$，溶胀比与温度、压力、高聚物的交联度及溶质、溶剂的性质有关。它们之间的定量关系可从似晶格模型溶液理论和高弹性统计理论导出[5]。

在溶胀过程中自由能的变化应有两部分组成，一部分是高聚物与溶剂的混合自由能 $\Delta F_M$，另一部分是分子网的弹性自由能 $\Delta F_{el}$

$$\Delta F = \Delta F_M + \Delta F_{el} \tag{3-53}$$

根据 Flory-Huggms 理论知

$$\Delta F_M = RT[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 n_1 \phi_2]$$

从高弹性统计理论导出

$$\Delta F_{el} = \frac{1}{2} NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \tag{3-54}$$

式中 $N$ 是单位体积内交联高聚物的有效链数目（相邻两交联点之间的链称为一个有效链），$\lambda$ 是溶胀后与溶胀前交联高聚物各边长度之比。对一般高聚物来说，是各向同性的，所以溶胀后

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \left(\frac{1}{\phi_2}\right)^{1/3}$$

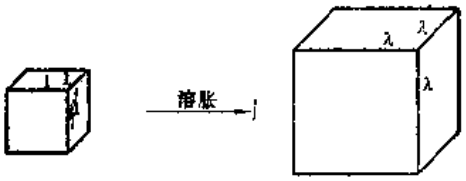



图3-10 各向同性交联高聚物的溶胀示意图

$$\Delta F_{el} = \frac{1}{2} NkT(3\lambda^2 - 3) = \frac{1}{2} NkT(3\phi_2^{-2/3} - 3) = \frac{3\rho_2 RT}{2\overline{M}_c}(\phi_2^{-2/3} - 1)$$

式中 $\rho_2$ 是高聚物的密度，$\overline{M}_c$ 是有效链的平均分子量。

在交联高聚物达到溶胀平衡时，溶胀体内部溶剂的化学位与溶胀体外部纯溶剂的化学位相等。即 $\Delta\mu_1 = 0$

$$\Delta\mu_1 = \frac{\partial \Delta F}{\partial n_1} = \frac{\Delta F_M}{\partial n_1} + \frac{\partial \Delta F_{el}}{\partial \phi_2}\frac{\partial \phi_2}{\partial n_1} = 0$$

对交联网，整块试样就是一个高分子，链段数 $x$ 可当作无穷大，且 $\phi_2 = 1/(1+n_1V_1)$

由上式可得

$$\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi_1\phi_2^2 + \frac{\rho_2 V_1}{\overline{M}_c}\phi_2^{1/3} = 0 \tag{3-55}$$

我们称此式为溶胀平衡方程式。

式中 $V_1$ 是溶剂的摩尔体积，$\phi_2$ 是高聚物在溶胀体中所占的体积分数，也就是平衡溶胀比的倒数。

$$\phi_2 = Q^{-1}$$

对于交联度不高的聚合物，$\overline{M}_c$ 较大，在良溶剂中 $Q$ 可以超过 10，$\phi_2$ 很小，将式(3-55)中的 $\ln(1-\phi_2)$ 展开，略去高次项，可得如下近似式

$$\frac{\overline{M}_c}{\rho_2 V_1}\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right) = Q^{5/3} \tag{3-56}$$

如果$\chi_1$值已知，则从交联高聚物的平衡溶胀比$Q$可求得交联点之间的平均分子量$\overline{M}_c$反之，如果$\overline{M}_c$已知，则可从平衡溶胀比求得参数$\chi_1$。

$\overline{M}_c$是交联高聚物分子结构的一个重要参数，但由于高聚物的交联网是非理想的，可能有高分子链相互穿插纠缠，限制分子链构象熵的作用；或者在同一高分子链上发生内交联，生成封闭环，对交联网的弹性没有贡献；此外高分子链的末端并未固定在交联点上，对弹性也无贡献，这些因素都需要加以校正。但目前还没有更完善的理论，因此$\overline{M}_c$只是一个很粗略的数值，它的概念并不象高聚物的分子量那样明确。现在研究高聚物交联度的方法还很少，存在着一定的困难，溶胀法还是被广泛采用的一种方法。

在本章第一节中谈到测定非极性聚合物溶度参数的方法之一——溶胀法，就是根据如上原理。若把$\overline{M}_c$相同的某种交联高聚物置于一系列溶度参数不同的溶剂中，在一定温度下测其平衡溶胀比$Q$，由于聚合物的溶度参数与各溶剂的溶度参数之差不等，有效链在各种溶剂中的扩张程度也不等，因之在溶度参数$\delta_1$不同的各种溶剂中交联高聚物应具有不同的$Q$值。只有当溶剂的溶度参数$\delta_1$与高聚物的溶度参数$\delta_2$相等时，溶胀性能最好，即$Q$值最大。因此可以把$Q$的极大值所对应的溶剂的溶度参数作为聚合物的溶度参数。(见图3-11)。

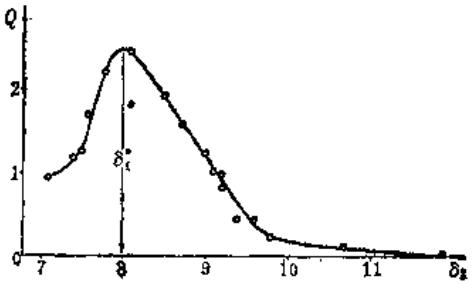


图3-11 交联丁苯橡胶在各种不同溶剂中的溶胀比$Q$与溶剂的溶度参数$\delta_1$的关系图

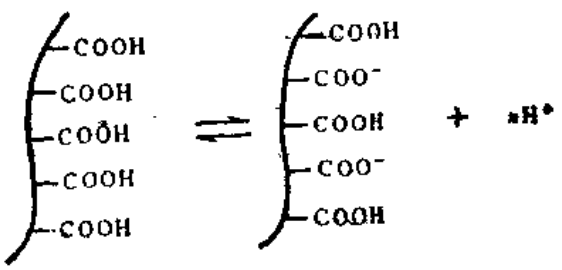
$Q$值可根据交联高聚物溶胀前后的体积或重量求得。

$$Q=\frac{v_1+v_2}{v_2}=\frac{\left(\frac{w_1}{\rho_1}+\frac{w_2}{\rho_2}\right)}{\frac{w_2}{\rho_2}}$$

式中$v$是体积，$w$是重量，$\rho$是密度，下标1是溶剂、2是高聚物。

## 第五节 聚电解质溶液[11,12]

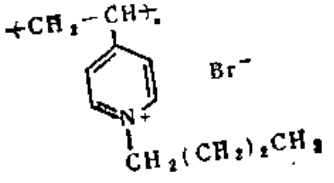
在侧链中有许多可电离的离子性基团的高分子称为聚电解质（polyelectrolyte)。当聚电解质溶于介电常数很大的溶剂（如水）中时，就会发生离解，结果生成高分子离子和许多低分子离子。低分子离子称为抗衡离子。例如聚丙烯酸在水溶液中可离解出若干个氢离子，同时高分子链上生成相同数量的阴离子—$COO^-$



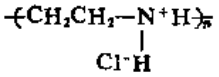

高分子离子是多官能度的，其离解度随离解条件而变。聚丙烯酸链上的离子全是阴离子。

高分子离子分为聚阳离子、聚阴离子以及具有正负两种离解性基团的高分子，即两性高分子电解质。各举例如下：

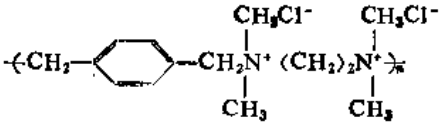
聚阳离子



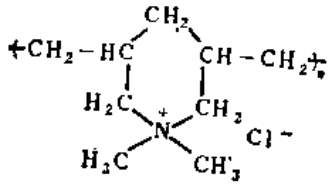
聚(N-丁基-4-乙烯基吡啶溴化物)



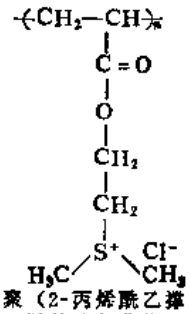
聚（乙烯亚胺盐酸盐）



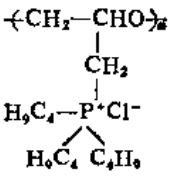
聚(N,N,N′,N′-四甲基-N-对甲苯乙撑二胺氯化物)



聚(N,N′-二甲基-3,5-二甲叉氮六环氯化物)

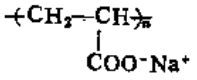


聚（2-丙烯酰乙撑二甲基硫氯化物）

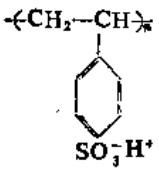


聚（缩水甘油三丁基磷氯化物）

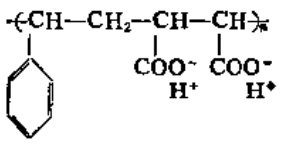
聚阴离子



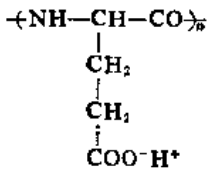
聚丙烯酸钠



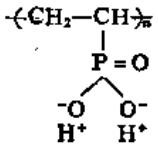
聚苯乙烯磺酸



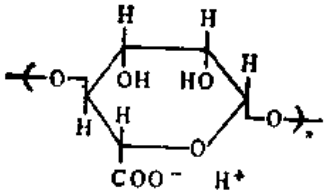
苯乙烯-马来酸共聚体



聚（谷氨酸）

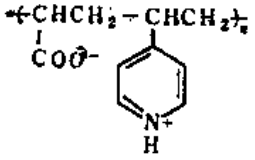


聚乙烯基磷酸



藻酸

两性高分子电解质



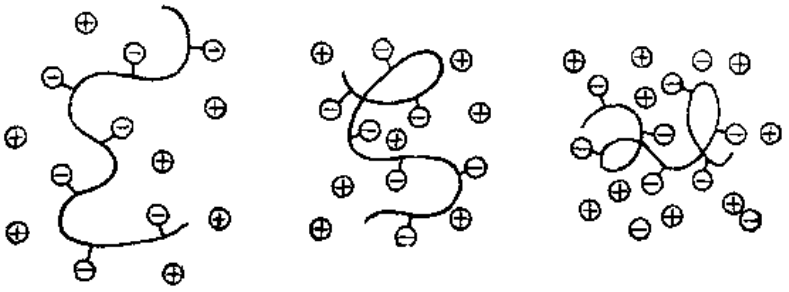
丙烯酸-乙烯基吡啶共聚体

蛋白质

核苷酸

聚电解质的溶液性质与所用溶剂关系很大。若采用非离子化溶剂，则其溶液性质与普通高分子相似。但是，在离子化溶剂中，它不仅和普通高分子的溶液性质不同，而且表现出在低分子电解质中也看不到的特殊行为。溶液中的聚电解质和中性聚合物一样，呈无规线团状，离解作用所产生的抗衡离子分布在高分子离子的周围。然而，随着溶液浓度与抗衡离子浓度的不同，高分子离子的尺寸要发生变化。现以聚丙烯酸钠为例来看高分子离子

链在水中溶液的形态。当浓度较稀时，由于许多钠阳离子远离高分子链，高分子链上的阴离子互相产生排斥作用，以致链的构象比中性高分子更为舒展，尺寸较大，如图3-12(*a*)所示。当浓度增加（如大于1%）时，则由于高分子离子链互相靠近，构象不太舒展。而且，钠阳离子的浓度增加，在聚阴离子链的外部与内部进行扩散，使部分阴离子静电场得



(*a*)稀水溶液　　(*b*)浓水溶液　　(*c*)盐水溶液

图 3-12　溶液中的高分子离子

到平衡，以致其排斥作用减弱，链发生蜷曲，尺寸缩小，如图 3-12 中的(*b*)。如果在溶液中添加食盐之类的强电解质，就增加了抗衡离子的浓度，其中一部分渗入高分子离子中而遮蔽了有效电荷，由阴离子间的排斥引起的链的扩展作用减弱，强化了蜷曲作用，使尺寸更为缩小，如图 3-12 中的(*c*)所示。这样，当添加足够量的低分子电解质时，聚电解质的继态及其溶液性质几乎与中性高分子相同。

由于聚电解质在溶液中的特殊行为，导致与此有关的一系列溶液性质诸如粘度、渗透压和光散射等都出现反常现象。因此，在研究这些溶液性质时，必须考虑聚电解质的特殊规律。关于这方面的内容将在有关章节中作简要介绍。

## 第六节　共混聚合物的溶混性[13-16]

从广义上说，共混高聚物也是一种溶液。使共混高聚物达到热力学上的完全溶混，其混合自由能 $\Delta F_M$ 必须小于零。但与高分子与溶剂混合时的情况不同，由于高分子的链节相互牵连，使其混合熵 $\Delta S_M$ 很小。混合过程又常为吸热过程，因而，一般情况下，$\Delta F_M > 0$。

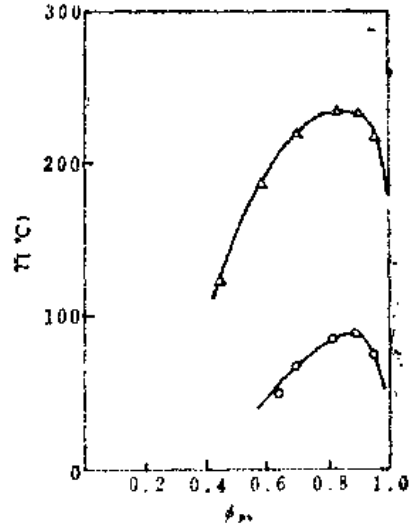



图 3-13　PS/PCL混合物的UCST相图
PS 的重均分子量为 ○550
△950

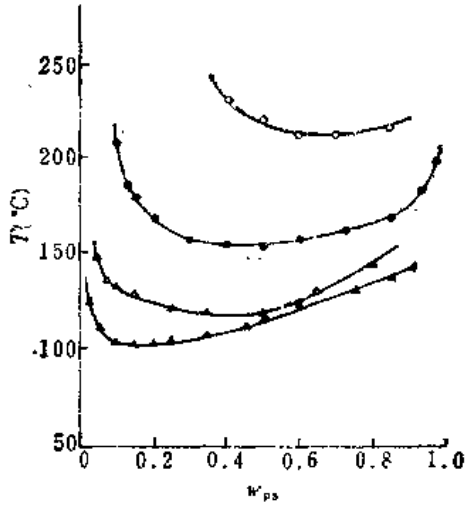



图 3-14　PS/PVME混合物的LCST相图
PVME 的 Mw 为 51500，
PS 的 Mw 为 ○10,000　△51,000
●20,400　▲110,000

所以绝大多数共混高聚物都不能达到分子水平或链段水平的溶混。但是也有一些共混高聚物在某一温度范围内能互溶或部分互溶，像高分子溶液一样，有溶解度曲线，具有高临界共溶温度(UCST)和低临界共溶温度（LCST）等。图 3-13 是聚苯乙烯 (PS)/聚己酸内酯(PCL)混合物的相图，横坐标 $\phi_{PS}$ 是 PS 的体积分数。这一体系具有高临界共溶温度。图 3-14 是聚苯乙烯/聚甲基乙烯基醚(PVME) 混合物的相图，横坐标是 PS 的重量分数。这一体系具有低临界共溶温度。表 3-8 列出了一些能部分溶混的非晶态共混高聚物。

表 3-8 非晶态共混高聚物[13]

| 聚合物 A | 聚合物 B | 相容类型 |
|---|---|---|
| 聚苯乙烯 | 聚异戊二烯 | UCST |
| 聚苯乙烯 | 聚异丁烯 | UCST |
| 聚二甲基硅氧烷 | 聚异丁烯 | UCST |
| α-甲基苯乙烯与乙烯基甲苯共聚物 | 聚丁烯 | UCST |
| 聚氧化丙烯 | 聚丁二烯 | UCST |
| 聚苯乙烯 | 聚丁二烯 | UCST |
| 苯乙烯与丁二烯共聚物 | 聚丁二烯 | UCST |
| 聚ε-己内酯 | 聚苯乙烯 | UCST |
| 聚苯乙烯 | 聚甲基苯基硅氧烷 | UCST |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 氯化聚乙烯 | UCST，LCST |
| 聚氯乙烯 | 聚甲基丙烯酸正己酯 | LCST |
| 聚氯乙烯 | 聚甲基丙烯酸正丙酯 | LCST |
| 聚氯乙烯 | 聚甲基丙烯酸正丁酯 | LCST |
| 聚苯乙烯 | 聚乙烯基甲醚 | LCST，UCST |
| 苯乙烯与丙烯腈共聚物 | 聚ε-己内酯 | LCST |
| 苯乙烯与丙烯腈共聚物 | 聚甲基丙烯酸甲酯 | LCST |
| 聚硝酸乙烯酯 | 聚丙烯酸甲酯 | LCST |
| 乙烯与醋酸乙烯酯共聚物 | 氯化聚异戊二烯 | LCST |
| 聚ε-己内酯 | 聚碳酸酯 | LCST |
| 聚ε-己内酯 | 聚乙烯基甲醚 | LCST |
| 聚偏氟乙烯 | 聚丙烯酸甲酯 | LCST |
| 聚偏氟乙烯 | 聚丙烯酸乙酯 | LCST |
| 聚偏氟乙烯 | 聚甲基丙烯酸甲酯 | LCST |
| 聚偏氟乙烯 | 聚甲基丙烯酸乙酯 | LCST |
| 聚偏氟乙烯 | 聚乙烯基甲基酮 | LCST |
| 聚苯乙烯 | 聚邻氯苯乙烯 | UCST |

为了用热力学的观点解释共混高聚物的相分离现象，我们仍从 Flory-Huggins 似晶格模型出发，混合熵和混合焓的表达式分别借用式(3-17)与(3-19)。假定聚合物A与聚合物B的分子分别含有 $x_A$ 与 $x_B$ 个链段，A 与 B 链段的摩尔体积相等，均为 $V_s$。在共混物中所含的摩尔数分别为 $n_A$ 与 $n_B$，其体积分数分别为 $\phi_A$ 与 $\phi_B$。那么，体系的混合熵为

$$\Delta s_M = -R(n_A \ln\phi_A + n_B \ln\phi_B)$$

至于混合焓，因组分 A 也是高分子，含有 $x_A$ 个链段，故需对式 (3-19) 加以修正，结果为

$$\Delta H_M = RT\chi_1 x_A n_A \phi_B \tag{3-57}$$

那么，混合自由能为

$$\Delta F_M = RT(n_A \ln\phi_A + n_B \ln\phi_B + \chi_1 x_A n_A \phi_B) \tag{3-58}$$

设体系的总体积为 $V$，则有

$$\phi_A=\frac{x_An_AV_s}{V},\quad \phi_B=\frac{x_Bn_BV_s}{V}$$

这样，式（3-58）可改写成

$$\Delta F_M=\frac{RTV}{V_s}\left(\frac{x_An_AV_s}{x_AV}\ln\phi_A+\frac{x_Bn_BV_s}{x_BV}\ln\phi_B+\chi_1\frac{x_An_AV_s}{V}\phi_B\right)$$

$$=\frac{RTV}{V_s}\left(\frac{\phi_A}{x_A}\ln\phi_A+\frac{\phi_B}{x_B}\ln\phi_B+\chi_1\phi_A\phi_B\right)\qquad(3\text{-}59)$$

下面，我们根据上式讨论一下聚合物的分子量与相互作用参数 $\chi_1$ 对分相情况的影响。为简化起见，假定两种聚合物分子所含的链段数相等，即 $x_A=x_B=x$（$x$ 值正比于分子量），且令 $\phi=\phi_A=1-\phi_B$，则上式可写成

$$\Delta F_M=\frac{RTV}{V_s}\left[\frac{\phi}{x}\ln\phi+\frac{1-\phi}{x}\ln(1-\phi)+\chi_1\phi(1-\phi)\right]\qquad(3\text{-}60)$$

为了分析体系的分相条件，我们以 $\Delta F_M/RT$ 对组成 $\phi$ 作图。$V$ 与 $V_s$ 为常数，其值与图形无关。图形决定于 $x$ 与 $\chi_1$ 值。如果先设定 $x$ 值，再设定 $\chi_1$ 值，显然每有一个 $\chi_1$ 值就可得到一根曲线。图 3-15 是计算得到的示意图，纵坐标是相对标度。当 $\chi_1$ 很小或为零时，$\Delta F_M/RT$ 值在任何组成均小于零，在 $\phi=1/2$ 处有一极小值。说明两种聚合物可以以任何比例互溶。当 $x_1$ 大于某一临界值 $x_{1c}$ 时，曲线在 $\phi=1/2$ 处出现极大值，而且在两侧对称位置上出现两个极小值与两个拐点。用 $\phi'$ 与 $\phi''$ 表示极小值处的组成，用 $\phi_a$ 与 $\phi_b$ 表示拐点处的组成。此时，尽管在整个组成范围内 $\Delta F_M$ 都小于零，但两种聚合物都不是在任何比例下都可互溶。当 $\phi<\phi'$ 与 $\phi>\phi''$ 时，体系互溶；当 $\phi$ 介于 $\phi'$ 与 $\phi''$ 之间时，由于稳定的热力学相态是自由能最低的相态，因此体系分成两相，其组成分别为 $\phi'$ 与 $\phi''$。当 $\chi_1$ 值较高时，在任何组成下 $\Delta F_M$ 均大于零，曲线有极大值。那么，任何组成的共混物的自由能都要大于其纯粹状态下的自由能，因之两种聚合物在任何组成下都不能互溶。

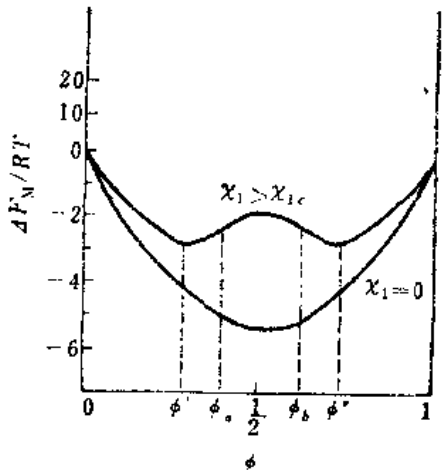



图 3-15　两种聚合物共混体系的混合自由能对组成图

在以上的讨论中，曾假定 $x_A=x_B$。这并不是必要的。对于 $x_A\neq x_B$ 的情况，结论仍是如此。即对于给定的体系，存在临界值 $\chi_{1c}$。只要 $\chi_1>\chi_{1c}$，在 $\Delta F_M$-$\phi$ 曲线上总会出现两个极小值和两个拐点，即出现相分离。两相的组成 $\phi'$ 和 $\phi''$ 之值随 $\chi_1$ 而变，而 $\chi_1$ 值与温度有关。如果我们将一系列不同 $\chi_1$ 值下的 $\Delta F_M$-$\phi$ 曲线的极小值连起来，即得到图 3-16 中的实线，称为两相共存线(binodal curve)。而若将一系列拐点连起来就可得到图 3-16 中的虚线，称为亚稳极限线（spinodal curve)。两条曲

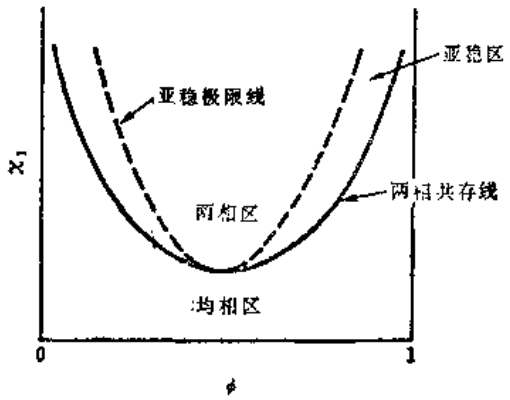



图 3-16　共混聚合物的两相共存线和亚稳极限线

线之间的区域称为亚稳区。

下面，我们再讨论一下相分离条件与分子量的关系，也就是临界条件与 $x_A$、$x_B$ 的关系。先把式（3-59）改写成

$$\Delta F_M = \frac{RTV}{V_s}\left[\frac{\phi}{x_A}\ln\phi + \frac{1-\phi}{x_B}\ln(1-\phi) + \chi_1\phi(1-\phi)\right] \tag{3-61}$$

在图 3-15 中，极小值与极大值出现的条件是函数的一阶导数为零。拐点出现的条件是函数的二阶导数为零。而临界条件应当是三个极值与两个拐点同时出现，判别式是函数的三阶导数为零。利用这一原理，由式（3-61），求 $\Delta F_M$ 的二阶导数与三阶导数，并令其等于零，即

$$\frac{\partial^2(\Delta F_M)}{\partial\phi^2}=0 \quad 和 \quad \frac{\partial^3(\Delta F_M)}{\partial\phi^3}=0 \tag{3-62}$$

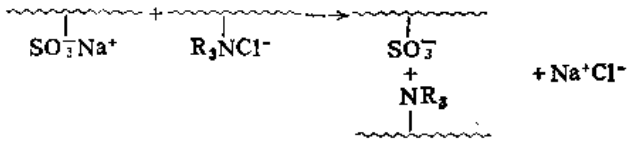
解如上联立方程，可得临界条件下的 $\phi$ 值与 $\chi_1$ 值，我们用 $\phi_c$ 与 $\chi_{1c}$ 表示

$$\phi_c = \frac{x_B^{1/2}}{x_A^{1/2}+x_B^{1/2}} \tag{3-63}$$

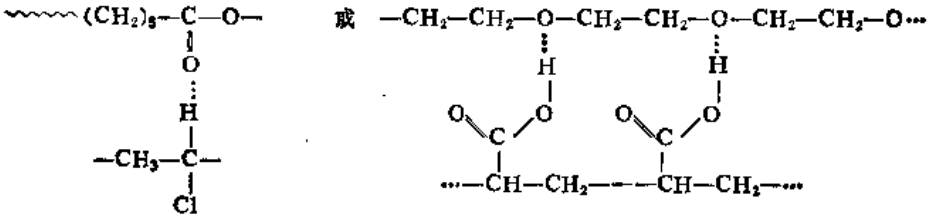
$$\chi_{1c} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{x_A^{1/2}}+\frac{1}{x_B^{1/2}}\right)^2 \tag{3-64}$$

由此可见，$\chi_{1c}$ 随试样分子量的增大而减小。只有当体系的 $\chi_1<\chi_{1c}$ 时，两种聚合物才有可能在某些组成范围内形成均相溶混物。而当 $\chi_1>\chi_{1c}$ 时，则体系在任何组成下都不能形成均相共混物，我们说这种体系是不相容的。由于高分子的 $x_A$，$x_B$ 值均较高，以致 $\chi_{1c}$ 值很小。这样，对于高分子量的聚合物共混物来说，$\chi_1$ 值常常大于 $\chi_{1c}$ 值，因而大多数的共混高聚物都是不相容的。

近年来，发现了许多完全相容的高聚物共混体系。这类共混物的组成聚合物之间存在着特殊相互作用。例如，如果聚合物 $A$ 的链上带有少量正电荷的侧基，聚合物 $B$ 的链上带有少量负电荷的侧基如下式所示，




则 $A$ 和 $B$ 能溶混。或者，聚合物 $A$ 与聚合物 $B$ 之间能形成氢键，如




以致这类共混高聚物也能够完全互相溶混。

## 第七节　高分子溶液的流体力学性质

处于溶液中的高分子，由于溶剂化作用使链发生扩张，因此高分子迁移时要携带溶剂分子一起迁移，其中一部分溶剂分子是与高分子有溶剂化作用的，另一部分是单纯携带的。这样，高分子在溶液中迁移时的有效质量和有效体积都比高分子本身的质量和体积来

得大（高分子的有效体积 $V_h$ 又称为流体力学体积）。此外，被携带的溶剂分子数目 又与高分子的分子量和溶液的浓度、温度等有关；高分子在迁移过程中还会发生构象的改变等等，使问题很复杂。在这一节中将着重讨论高分子在溶液中的扩散过程和粘性流动。

### 3.7.1 高分子在溶液中的扩散

高分子在溶液中由于局部浓度或温度的不同，引起高分子向某一方向的迁移，这种现象称为扩散，又称为平移扩散。如果高分子的构象是不对称的，呈棒状或椭球状，在溶液中高分子会绕其自身的轴而转动，称为旋转扩散。描述平移扩散现象的数学表达式有 Fick 第一扩散定律：

$$J=-D\frac{\partial c}{\partial r} \tag{3-65}$$

和 Fick 第二扩散定律：

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \tag{3-66}$$

式中 $J$ 是单位时间内穿过单位面积的质量，称为流量，$c$ 是溶液在 $r$ 处的浓度，$t$ 是时间，$D$ 是平移扩散系数。对高分子溶液来说，扩散系数还有浓度依赖性和分子量依赖性，这是 Fick 定律所没有考虑到的。

扩散系数的浓度依赖性可表示为

$$D=D_0(1+k_Dc+\cdots) \tag{3-67}$$

$D_0$ 是无限稀释时的平移扩散系数。因此，式（3-65）和（3-66）中的 $D$ 都应该改成 $D_0$。

高分子在溶液中扩散的能力与摩擦阻力有关，如果扩散时受到的阻力愈大则扩散愈困难。这就是说扩散系数 $D$ 与摩擦系数 $f$ 成反比，它们的关系是

$$D_0=\frac{kT}{f_0} \tag{3-68}$$

$k$ 是 Boltzmann 常数，下标 0 是指无限稀释的意思。因为摩擦系数也有浓度依赖性，

$$f=f_0(1+k_fc+\cdots) \tag{3-69}$$

式（3-67）中的常数 $k_D$ 和式（3-69）中的常数 $k_f$ 有如下的关系

$$k_f=2A_2M-\bar{v}-k_D \tag{3-70}$$

式中 $A_2$ 是第二维利系数，$M$ 是高聚物的分子量。$\bar{v}$ 是高聚物的比体积。式(3-70)说明高分子在溶液中迁移受到的阻力是由热力学因素($2A_2M$)和流体力学因素（$k_D$）两方面决定的。

扩散系数与分子量的关系可表示为

$$D_0=K_DM^{-b} \tag{3-71}$$

这里的常数 $K_D$ 和 b 值与高分子的形状和溶剂化程度有关。按 Stockes 定律，高分子的流体力学半径 $R_h$ 与扩散系数 $D_0$ 有如下的关系

$$D_0=\frac{kT}{6\pi\eta R_h} \tag{3-72}$$

式中 $\eta$ 是溶剂的粘度。如果已知常数 $K_D$ 和 b，可由高分子在溶液中的扩散系数 $D_0$ 求得高分子的分子量 $M$ 和高分子的流体力学半径 $R_h$。在溶液中 $D_0$ 约为 $10^{-7}$ 厘米$^2$/秒，在熔体中 $D_0$ 约为 $10^{-12}$—$10^{-14}$ 厘米$^2$/秒。测定 $D_0$ 的方法有超速离心法和准弹性光散射法(Quasielastic Light Scattering)等（参阅第九章）。

旋转扩散系数 $D_r$ 与旋转摩擦系数 $f_r$ 之间的关系是

$$D_r=\frac{kT}{f_r} \tag{3-73}$$

$D_r$ 对于研究蛋白质、病毒等棒状高分子比较有用。已经有很多理论建立了 $D_r$ 与棒状分子的结构参数之间的关系。测定 $D_r$ 的方法有流动双折射法和准弹性光散射法等。

### 3.7.2 高分子在溶液中的粘性流动[17-18]

许多小分子液体流动时，可以看作有无数个流动的液层在移动，称为层流。如图 3-17所示。假定两个液层之间的接触面积为 $A$，液层之间的距离为 $dy$，如果外界有一个作用在接触面 $A$ 上的剪切力 $F$，使液层向前移动，由于液体分子间的内摩擦存在，两个液层的流速有差 $dv$，按照牛顿粘度定律

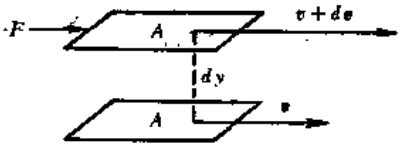


图3-17 液体的层流

$$\sigma=\frac{F}{A}=\eta\frac{dv}{dy} \tag{3-74}$$

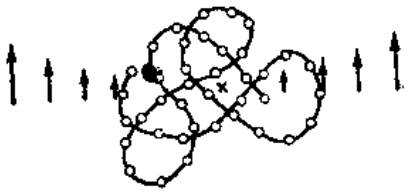
式中 $\sigma$ 称为剪切应力，$\frac{dv}{dy}$ 称为切变速度，两者的比例常数 $\eta$ 称为液体的粘度，它的单位是泊或厘泊（1泊＝1克/秒·厘米）。服从牛顿定律的液体称牛顿流体。低分子液体或高分子稀溶液多半属于牛顿流体。高分子熔体或高分子浓溶液的 $\eta$ 经常随 $\sigma$ 或 $\frac{dv}{dy}$ 而变，不符合式（3-74）的规律，称为非牛顿流体，只有在 $\sigma\to0$ 或 $\frac{dv}{dy}\to0$ 时它们才符合牛顿流体的性质。

当高分子溶解在溶剂中成为溶液时，溶液的粘度往往大于纯溶剂，而且溶液愈浓粘度愈大。经常用一个相对值 $[\eta]$ 来表示高分子对溶液粘度的贡献，其定义是

$$[\eta]\equiv\left(\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0 c}\right)_{c\to0} \tag{3-75}$$

式中 $\eta_0$ 是溶剂的粘度，$\eta$ 是溶液的粘度，$c$ 是溶液的浓度，$[\eta]$ 称为极限粘数（Limiting Viscosity Number）或特性粘数（Intrinsic Viscosity）。

Kirkwood 和 Riseman 把溶液中的柔性高分子比作由珠子和弹簧连成的一串项链，珠子代表高分子的链段或单体单元，珠子与溶剂之间的摩擦系数为 $\zeta$，弹簧与溶剂之间没有摩擦作用。因此整条项链与溶剂之间的摩擦系数 $f=x\zeta$，这里的 $x$ 是每串项链中珠子的数目。溶液中由于珠子与溶剂之间的摩擦作用使项链内部溶剂与高分子间的相对流速减慢。在项链的质心处溶剂的相对流速最小，随着离质心距离的增加溶剂的相对流速逐渐增大，直至与项链外面的流速相同，如图 3-18 所示。溶剂在高分子质心处的流速与外面的流速的差值取决于珠子分布的情况和 $\rho$ 的大小。因为珠子的摩擦系数 $\zeta$ 比例于溶剂的粘度 $\eta_0$，所以用一个与溶剂粘度无关的量 $\zeta/\eta_0$ 来表示。在层流的情况下，假如 $\zeta/\eta_0$ 很小，则流速之差缩到最小。这时溶剂在高分子质心处的流速与外部相同，即高分子迁移时不带走高分子内部的溶剂，溶剂的流动与高分子的存在无关。此种情况称为自由穿流。反之，若 $\zeta/\eta_0$ 很大，则流速之差增大，溶剂


图 3-18 珠子与溶剂有摩擦力使溶剂的流速减慢

只能在高分子的外缘作相对流动，即高分子迁移时带走高分子内部所有的溶剂，高分子与它所携带的溶剂之间没有相对运动。这种情况称为非穿流。这是两种极端的情况。一般情况下高分子迁移时总会带走一部分的溶剂一起迁移，称为部分穿流。根据这种珠-簧模型，Kirkwood 和 Riseman 推导出部分穿流高分子溶液的极限粘数为[17]

$$[\eta]=\left(\frac{\pi}{6}\right)^{3/2}\frac{\widetilde{N}}{100}XF(X)\frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M} \tag{3-76}$$

$$X=(6\pi^3)^{-1/2}x\zeta/\eta_0(\overline{h^2})^{1/2}$$

$F(X)$ 是 $X$ 的函数，式中 $\overline{h^2}$ 是分子量为 $M$ 的高分子的均方末端距，$\widetilde{N}$ 是 Avogadro 常数，假如 $x\zeta/\eta_0$ 足够大，而且 $M>10^4$，则 $XF(X)$ 将趋向于一根限值。

Flory 将式（3-76）写成更简单的形式

$$[\eta]=\Phi\frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M}=\Phi\left(\frac{\overline{h^2}}{M}\right)^{3/2}M^{1/2} \tag{3-77}$$

系数 $\Phi$ 与高分子的性质无关，是一个普适常数。

根据式（3-36）高分子在良溶剂中的扩张因子 $\alpha$ 的定义

$$\alpha=\left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}}\right)^{1/2}$$

式中 $\overline{h_0^2}$ 是高分子的无扰均方末端距，则式（3-77）可写成

$$[\eta]=\Phi\left(\frac{\overline{h_0^2}}{M}\right)^{3/2}M^{1/2}\alpha^3$$

在 $\theta$ 溶剂中，式（3-77）可写成

$$[\eta]_\theta=\Phi_0\left(\frac{\overline{h_0^2}}{M}\right)^{3/2}M^{1/2} \tag{3-78}$$

将以上两式相比可得，$\alpha^3=\frac{[\eta]\Phi_0}{[\eta]_\theta\Phi}$。如果将高分子在良溶剂中和 $\theta$ 溶剂中的极限粘数之比定义为 $\alpha_\eta$，

$$\alpha_\eta^3\equiv[\eta]/[\eta]_\theta. \tag{3-79}$$

则 $\alpha^3=\alpha_\eta^3\phi_0/\phi$。那么，只要知道 $\phi_0$ 与 $\phi$ 值，就可从粘度数据求得 $\alpha$。

关于极限粘数与分子量的关系，常用著名的 Mark-Houwink 方程式表达，即

$$[\eta]=KM^a \tag{3-80}$$

式中 $K$ 与 $a$ 是两个常数，其值取决于高分子及溶剂的性质以及温度、分子量范围等因素。

理论指出，$\phi$ 值与高分子在溶液中的溶剂化程度有关，$\phi$ 与 $\phi_0$ 的关系可表示如下

$$\phi=\phi_0(1-2.63\varepsilon+2.86\varepsilon^2) \tag{3-81}$$

而 $\varepsilon$ 与式（3-80）中的 $a$ 有关，$\varepsilon=(2a-1)/3$。总结众多的实验结果，得 $\phi_0=2.84\times10^{23}$ 摩尔$^{-1}$。

对于非线型高分子，往往用均方半径表示分子的尺寸。在 $\theta$ 条件下，均方半径 $\overline{S_0^2}$ 与均方末端距 $\overline{h_0^2}$ 的关系是

$$\overline{S_0^2}=\overline{h_0^2}/6$$

上式是高斯链的特性之一。这样，式（3-78）可改写成

$$[\eta]_\theta=\phi'_0\frac{(\overline{S_0^2})^{3/2}}{M} \tag{3-82}$$

$$\phi'_0=4.18\times10^{24}\text{摩尔}^{-1}$$

在良溶剂中，高分子的均方末端距比在 $\theta$ 溶剂中扩张的倍数与均方半径扩张的倍数不同，这是因为在良溶剂中链的构象较为伸展，或多或少的偏离了高斯链的特点所致。如果我们令

$$\alpha_s=\left(\frac{\overline{S^2}}{\overline{S_0^2}}\right)^{1/2} \tag{3-83}$$

则 $\alpha\fallingdotseq\alpha_s\fallingdotseq\alpha_\eta$。根据模型计算，对于球状线团，$\alpha^3=\alpha_s^{2.43}$；对于椭球状线团，$\alpha^3=\alpha_s^{2.18}$。

为了测定扩张因子，必须测定高分子在 $\theta$ 状态下的尺寸，即无扰尺寸。而且，无扰尺寸也是基本的分子参数，可用以表征链的近程相互作用，得到有关链结构的重要信息。

关于无扰尺寸的测定，最直接的方法是在 $\theta$ 条件下测定试样的光散射，将在下一章介绍。另外，在 $\theta$ 条件下测定分子量已知的试样的极限粘数$[\eta]_\theta$，也可求无扰尺寸。

对于柔性链，如果分子量不是很小，实验表明。$[\eta]_\theta$与分子量的平方根成正比，即

$$[\eta]_\theta=K_\theta M^{1/2} \tag{3-84}$$

与式（3-78）相比可知，

$$K_\theta=\phi_0\left(\frac{\overline{h_0^2}}{M}\right)^{3/2}$$

在第一章，我们曾讨论过几个用以表征高分子柔顺性的参数。其中 $A=(\overline{h_0^2}/M)^{1/2}$，那么

$$K_\theta=\phi_0A^3 \tag{3-85}$$

如此即可由 $K_\theta$ 计算 $A$ 值。

然而，有些聚合物很难找到合适的 $\theta$ 溶剂，实验工作很困难。因此，有不少人试图通过良溶剂中的实验数据求分子的无扰尺寸。这可称为间接法。在这里，我们介绍以下几种[18]。

最早的一个方法是由 Flory,Fox 与 Schaefgen 提出的。他们考虑到，在良溶剂中，分子的尺寸发生扩张，且扩张因子随分子量的增大而增大。当分子量趋近于零时，$\alpha_\eta$ 应该趋近于 1。这就是说，在一般的分子量范围内，由在 $\theta$ 条件或非 $\theta$ 条件下所测得的粘度数据，向分子量等于零外推，可得 $K_\theta$ 或$[\eta]_\theta$值。假定 $\alpha_\eta=\alpha_s$，可导出关系式

$$[\eta]^{2/3}/M^{1/3}=K_\theta^{2/3}+0.858K_\theta^{2/3}\phi_0BM/[\eta] \tag{3-86}$$

上式称为 FFS 方程。$[\eta]$ 是良溶剂中的极限粘数，$B$ 是一个热力学参数，其值取决于高分子与溶剂间的相互作用，如下式所示

$$B=\bar{v}^2(1-2\chi_1)/V_1\tilde{N} \tag{3-87}$$

式中$\bar{v}$是聚合物的比容，$V_1$是溶剂的摩尔体积。这样，测定一组给定分子量的试样的极限粘数，以 $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$对 $M/[\eta]$ 作图，可得一直线，由截距可由 $K_\theta$ 值，由斜率可求 $B$ 值，再由式（3-87）求 $\chi_1$ 值。然而，实验结果表明，对于非常良好的溶剂，截距往往为负值。说明 $\alpha_\eta=\alpha_s$ 的假定是不恰当的。

Kurata 和 Stockmayer 提出了另外一个方程

$$[\eta]^{2/3}/M^{1/3}=K_\theta^{2/3}+0.363\phi_0Bg(\alpha_\eta)M^{2/3}/[\eta]^{1/3} \tag{3-88}$$

上式称为 KS 方程，式中 $g(\alpha_\eta)$ 是 $\alpha_\eta$ 的函数，其形式为

$$g(\alpha_\eta)=8\alpha_\eta^3/(3\alpha_\eta^2+1)^{3/2} \tag{3-89}$$

KS 作图法分两步，先以 $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$ 对 $M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$ 作图，由截距得到一级近似值 $K'_\theta$。然后由式（3-84）计算 $[\eta]_\theta$ 与 $\alpha_\eta$，由式（3-89)计算 $g(\alpha_\eta)$。再以 $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$ 对 $g(\alpha_\eta)M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$ 作图，得到 $K_\theta$ 的真值。图 3-19 是这种作图法的一个例子。显然，这种外推法较为

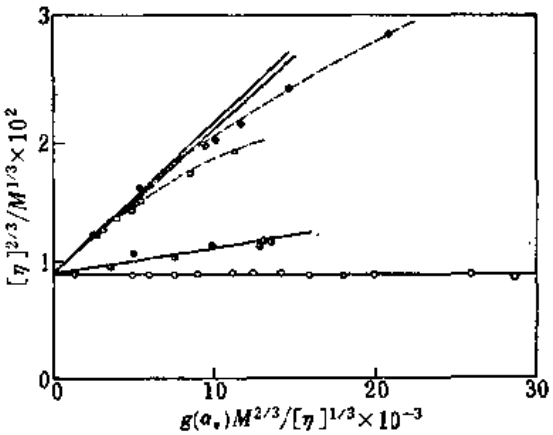



图 3-19　聚苯乙烯在几种溶剂中的 Kurata-Stockmayer 图

黑点　苯，30℃；正方形　甲苯，25℃；半黑圆　丁酮，22℃；圆圈　环己烷，34.5℃

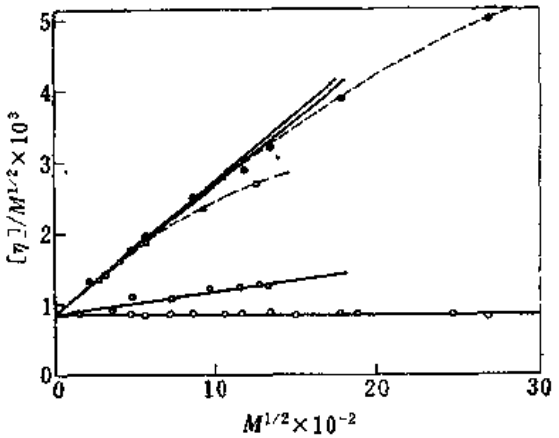



图 3-20　聚苯乙烯在几种溶剂中的 Stockmayer-Fixman图

测定条件见图3-19下之图注

可靠，常可得到线性关系。然而，在良溶剂中的高分子量部分，实验点往往落在直线的下方。

另外，Stockmayer 与 Fixman 又建议了一个类似的方程

$$[\eta]/M^{1/2}=K_\theta+0.51\phi_0BM^{1/2} \tag{3-90}$$

上式称为 SF 方程。数据处理方法是以 $[\eta]/M^{1/2}$ 对 $M^{1/2}$ 作图，一次就可得到 $K_\theta$ 与 $B$ 值。显然，这种方法比上法要简便得多。图 3-20 是 SF 图，体系及标志与前图相同。SF 图也可得到可靠的外推值 $K_\theta$。然而，和 KS 图类似，在良溶剂中，当 $M$ 较大时，数据也偏离直线。

如此看来，在良溶剂中，当$M$较高时，不管是 KS 方程还是 SF 方程都要导致对 $K_\theta$ 值的高估。为了避免在这种情况下外推可能引起的误差，有人建议了另外几种方法。例如，Inagaki 曾提出如下方程

$$[\eta]^{4/5}/M^{2/5}=0.786K_\theta^{4/5}+0.454K_\theta^{2/15}\phi_0^{2/3}B^{2/3}M^{1/3} \tag{3-91}$$

此式称为 IP 方程。这样，以 $[\eta]^{4/5}/M^{2/5}$ 对 $M^{1/3}$ 作图，可得一直线，从而求出 $K_\theta$ 与 $B$ 值。这种作图法改善了良溶剂中高分子量部分的线性关系。在低分子量区域，曲线略有上弯。

关于求高分子无扰尺寸的间接方法，还有许多种，以上介绍的只是几个例子。但总的说来，这些方法都不十分令人满意，还有待于从理论上进行周密的考虑，并用严格的实验加以考查。

## 习题与思考题

(1) 什么是溶度参数？如何测定聚合物的溶度参数？为什么非极性聚合物能溶解在与其溶度参数相近的溶剂中？

(2) 什么是溶解？什么是溶胀？试从分子运动的观点说明线型高分子和交联高分子溶胀的最终状态的区别。

(3) 根据似晶格模型推导高分子溶液的混合熵。

(4) 试由高分子溶液的混合自由能导出其中溶剂的化学位变化，并说明在什么条件下高分子溶液中溶剂的化学位变化等于理想溶液中溶剂的化学位变化。

(5) 什么是 $\theta$ 温度，有哪些实验方法可以测定 $\theta$ 温度。

(6) Huggins 参数 $\chi_1$ 的物理意义是什么？$\chi_1$ 与溶剂性质、温度等有何关系？

(7) 什么是扩张因子（或溶胀因子），扩张因子与高分子的那些结构参数有关？如何测定？

(8) 什么是排斥体积效应？Flory 和 Krigbaum 是如何推导出 $A_2$ 与排斥体积 $u$ 的关系的？

(9) 亚浓溶液的性质与稀溶液的性质有何不同？

(10) 用平衡溶胀法可测定丁苯橡胶的交联度。试由下列数据计算该试样中有效链的平均分子量 $\overline{M}_c$。所用溶剂为苯，温度为 25℃，干胶重 0.1273 克，溶胀体重 2.116 克，干胶密度为 0.941 克/毫升，苯的密度为 0.8685 克/毫升，$\chi_1=0.398$。

(11) 聚甲基丙烯酸甲酯在丙酮中，20℃，其极限粘数与分子量的关系式为 $[\eta]=5.5\times10^{-3}M^{0.73}$，试计算其分子的无扰尺寸 $(\overline{h_0^2}/M)^{1/2}$、极限特征比 $C_\infty$、空间位阻参数 $\sigma$、链段长度 $l_e$ 和链的持续长度 $a$。

## 参 考 文 献


[1] J. Hildebrand, R. L. Scott, Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold Publishing Corporation, New York, (1949), Chapter 7.

[2] 黄子卿，非电解质溶液理论导论，科学出版社，北京，1973，第一、二、三章。

[3] P. A. Small, J.Appl. Chemistry, 3, 71 (1953).

[4] Hoy K. L., J. Paint Technology, 42, 76 (1970).

[5] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1953), Chapter XII.

[6] P. J. Flory, J. A. C. S., 86, 1833 (1965).

[7] P.G.de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics.Ithaca, Cornell University, New York, (1979).

[8] M.Daoud, et al., Macromolecules, 8, 804 (1975).

[9] 钱人元等，中国科学 (B) 12, 1080 (1983)。

[10] Y. Huang, R. Qian, Polymer Commun., 26, 242 (1985).

[11] 土田英俊，高分子科学，人民教育出版社，北京，(1981)，第三章。

[12] 〔日〕高分子学会，习复等译，高分子科学基础，化学工业出版社，北京，(1983)，第二章。

[13] T. Nishi, CRC Crit. Rev. Solid State and Mat. Sci., 12(4), 331(1985).

[14] T. Nishi and T. K. Wei, Polymer, 16, 285, (1975).

[15] Olagoka Olabisi Polymer-Polymer miscibility, Academic Press N.Y. (1979), chapter 2, 3.

[16] 江明，高分子合金的物理化学，四川教育出版社，(1988)，第二章。

[17] 同[5], Chapter XIV.

[18] H. Yamakawa, Modern Theory in Polymer Solutions, Harper & Row Publishers Inc, New York,(1971),Chapter 7.

# 第四章　高聚物的分子量

高分子是由小分子单体聚合而成的，虽然两者的化学结构相似，其物理性能却有很大差异。例如，单体一般是气体、液体，即使是固体，其机械强度和韧性很低，谈不上任何使用价值。然而，把它们聚合成高分子材料后，其机械强度却可以和木材、水泥甚至钢铁相比，其韧性和弹性不亚于棉、毛和天然橡胶。这说明，高分子的许多优良性能是由于其分子量大而得来的。并且，这些性能还随着分子量的增加而提高。不过，当分子量增大到一定数值后，上述各种性能提高的速度减慢，最后趋向于某一极限值。又因为高聚物的熔体粘度也随着分子量的增加而增加，当分子量大至某种程度时，其熔融状态的流动性很差，给加工成型造成困难。因此，兼顾到使用性能和加工性能两方面的要求，需对聚合物的分子量加以控制。当然，不同的材料、不同的用途和不同的加工方法对分子量的要求是不同的。

为了控制聚合物的分子量，必须研究聚合条件对产物分子量的影响，以及分子量对材料的加工和使用性能的影响，自然，这两方面的工作都要求测定聚合物的分子量。

## 第一节　高聚物分子量的统计意义

测定合成聚合物的分子量，比低分子物质要困难得多，这不仅是由于其分子量比低分子大几个数量级，而且还由于其分子量的多分散性所致。对这种多分散性的描述，最为直观的方法是利用某种形式的分子量分布函数或分布曲线。多数情况还是直接测定其平均分子量。然而，平均分子量又有各种不同的统计方法，因而具有各种不同的数值。

### 4.1.1　平均分子量[1,2]

假定在某一高分子试样中含有若干种分子量不相等的分子，该试样的总质量为 $w$，总摩尔数为 $n$，种类数用 $i$ 表示，第 $i$ 种分子的分子量为 $M_i$，摩尔数为 $n_i$，重量为 $w_i$，在整个试样中的重量分数为 $W_i$，摩尔分数为 $N_i$，则这些量之间存在下列关系：

$$\sum_i n_i = n; \qquad \sum_i w_i = w \tag{4-1}$$

$$\frac{n_i}{n} = N_i; \qquad \frac{w_i}{w} = W_i \tag{4-2}$$

$$\sum_i N_i = 1; \qquad \sum_i W_i = 1 \tag{4-3}$$

$$w_i = n_i M_i \tag{4-4}$$

常用的平均分子量有：以数量为统计权重的数均分子量，定义为

$$\overline{M}_n = \frac{w}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i \tag{4-5}$$

以重量为统计权重的重均分子量，定义为

$$\overline{M}_w=\frac{\sum_i n_iM_i^2}{\sum_i n_iM_i}=\frac{\sum_i w_iM_i}{\sum_i w_i}=\sum_i W_iM_i \tag{4-6}$$

以 $z$ 值为统计权重的 $z$ 均分子量，$z_i$ 定义为 $w_iM_i$，则 $z$ 均分子量的定义为

$$\overline{M}_z=\frac{\sum_i z_iM_i}{\sum_i z_i}=\frac{\sum_i w_iM_i^2}{\sum_i w_iM_i}=\frac{\sum_i n_iM_i^3}{\sum_i n_iM_i^2} \tag{4-7}$$

用稀溶液粘度法测得的平均分子量为粘均分子量，定义为

$$\overline{M}_\eta=\left(\sum_i W_iM_i^a\right)^{1/a} \tag{4-8}$$

这里的 $a$ 是指 $[\eta]=KM^a$ 公式中的指数。

因为

$$\overline{M}_n=\frac{\sum_i n_iM_i}{\sum_i n_i}=\frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}=\frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} \tag{4-9}$$

所以当 $a=-1$ 时，式（4-8）变成

$$\overline{M}_\eta=\frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}}=\overline{M}_n$$

当 $a=1$ 时，式（4-8）变成

$$\overline{M}_\eta=\sum_i W_iM_i=\overline{M}_w$$

通常 $[\eta]=KM^a$ 中的 $a$ 值在 0.5—1 之间，因此 $\overline{M}_n<\overline{M}_\eta\leqslant\overline{M}_w$，即 $\overline{M}_\eta$ 介于 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$ 之间，而更接近于 $\overline{M}_w$。

### 4.1.2 平均分子量与分布函数

对于一般的合成聚合物，可以看成是若干同系物的混合物，各同系物分子量的最小差值为一个重复单元的重量，这种差值与聚合物的分子量相比要小几个数量级，所以可当作无穷小量处理。并且同系物的种类数是一个很大的数目，因此，其分子量可看作是连续分布的。对于一定的体系，组分的分子分数和重量分数与组分的分子量有关，可把它们写成分子量的函数 $N(M)$ 和 $W(M)$，这样，式（4-5）—（4-8）又可写成积分形式

$$\overline{M}_n=\int_0^\infty N(M)MdM=\frac{1}{\int_0^\infty \frac{W(M)}{M}dM} \tag{4-10}$$

$$\overline{M}_w=\int_0^\infty W(M)MdM \tag{4-11}$$

$$\overline{M}_z=\frac{\int_0^\infty W(M)M^2dM}{\int_0^\infty W(M)MdM} \tag{4-12}$$

$$\overline{M}_\eta=\left(\int_0^\infty W(M)M^a\,dM\right)^{1/a} \tag{4-13}$$

式中 $N(M)$ 称为分子量的数量微分分布函数，$W(M)$ 称为分子量的重量微分分布函数，如

果已知这些函数，就可通过上面的关系式求出试样的各种平均分子量。

有些实验，不能直接测定重量微分分布函数，直接得到的是其重量积分分布函数，用$I(M)$表示。二者的关系为：

$$\frac{dI(M)}{dM}=W(M) \tag{4-14}$$

$$I(M)=\int_0^M W(M)dM \tag{4-15}$$

$$I(\infty)=\int_0^\infty W(M)dM=1$$

### 4.1.3 分子量分布宽度

对于分子量不均一的高分子试样，称为多分散试样，而分子量均一的，则称为单分散试样。如前所述，单用分子量的平均值不足以描述一个多分散试样，还需要知道分子量分布曲线或分子量分布函数。有时为了简单起见，常用分布宽度指数$\sigma^2$来表示试样的多分散程度。所谓分布宽度指数是指试样中各个分子量与平均分子量之间的差值的平方平均值，当然，分布愈宽则$\sigma^2$愈大。分布宽度指数又有数均与重均之别，分别用$\sigma_n^2$和$\sigma_w^2$表示。它们与各种平均分子量之间的关系可推导如下：

$$\sigma_n^2\equiv\overline{[(M-\overline{M}_n)^2]}_n=\int_0^\infty(M-\overline{M}_n)^2N(M)dM=(\overline{M^2})_n-\overline{M}_n^2$$

因为

$$\overline{M}_w=\frac{\sum_i w_iM_i}{\sum_i w_i}=\frac{\sum_i w_iM_i/\sum_i n_i}{\sum_i w_i/\sum_i n_i}=\frac{\sum_i n_iM_i^2/\sum_i n_i}{\sum_i n_iM_i/\sum_i n_i}=\frac{\overline{(M^2)}_n}{\overline{M}_n}$$

即

$$\overline{(M^2)}_n=\overline{M}_n\overline{M}_w$$

代入前式得

$$\sigma_n^2=\overline{M}_n\overline{M}_w-\overline{M}_n^2=\overline{M}_n^2(\overline{M}_w/\overline{M}_n-1) \tag{4-16}$$

由于分子量的多分散性，$\sigma_n^2\geqslant0$，所以$\overline{M}_w/\overline{M}_n\geqslant1$，即$\overline{M}_w\geqslant\overline{M}_n$。如果试样的分子量是均一的，则

$$\sigma_n^2=0;\quad \overline{M}_w=\overline{M}_n$$

同样有

$$\sigma_w^2=\overline{[(M-\overline{M}_w)^2]}_w=(\overline{M^2})_w-\overline{M}_w^2=\overline{M}_w^2(\overline{M}_z/\overline{M}_w-1) \tag{4-17}$$

由于分子量的多分散性，$\sigma_w^2\geqslant0$，所以$\overline{M}_z\geqslant\overline{M}_w$，如果分子量均一，则$\overline{M}_z=\overline{M}_w$。

所以分布宽度指数$\sigma_n^2$或$\sigma_w^2$可由测定试样的两种平均分子量通过式(4-16)或式(4-17)求得。

综上所述，对于分子量均一的试样，$\overline{M}_z=\overline{M}_w=\overline{M}_\eta=\overline{M}_n$。

分子量不均一的试样则$\overline{M}_z>\overline{M}_w>\overline{M}_\eta>\overline{M}_n$。

从式(4-16)和(4-17)中可知分布宽度指数$\sigma_n^2$或$\sigma_w^2$与两种平均分子量的比值

$$d=\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}\left(\text{或 } d=\frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w}\right)$$

有关，$d$ 称为多分散系数。与分布宽度指数一样，$d$ 也是一个常用的表征分子量分散程度的参数。分布愈宽，$d$ 愈大，对于单分散试样，$d=1$。

## 第二节　高聚物分子量的测定[1~6]

### 4.2.1　端基分析

假若聚合物的化学结构是明确的，每个高分子链的末端有一个可以用化学方法作定量分析的基团，那末在一定重量的试样中末端基团的数目就是分子链的数目，所以从化学分析的结果可以计算分子量，例如聚己内酰胺（尼龙6）的化学结构式是

$$H_2N(CH_2)_5CO\text{-}\{NH(CH_2)_5CO\}_{\overline{n}}NH(CH_2)_5COOH$$

这个线型分子的一端是氨基，另一端是羧基，而在链的中间部位并没有氨基和羧基，用酸碱滴定法滴定氨基或羧基的摩尔数就可知道试样中高分子链的摩尔数，从而可计算出聚合物的分子量 $M$。

$$M=\frac{w}{n} \tag{4-18}$$

上式中 $w$ 代表聚合物的重量（克），$n$ 代表聚合物的摩尔数，$M$ 即为聚合物的分子量。

用 $n_t$ 表示试样中被分析的端基的摩尔数，若每个高分子只含有一个这种端基，则 $n=n_t$；若每个高分子中含有 $x$ 个这种端基，则 $n=n_t/x$，那么

$$M=\frac{w}{n_t/x}=\frac{xw}{n_t} \tag{4-18a}$$

上式即是端基分析的计算公式。显然，若要测分子量，每个分子中所含的可分析基团的数目 $x$ 值必须事先知道，假若分子结构不清楚，$x$ 值不定，则此法得不到分子量的数值。例如，由于在聚合过程中使用了酸催化剂使氨基酰化，或由于高温时的脱羧基作用使羧基减少，或由子链的环化，失去氨基或羧基，那末分析结果便得不到真实的分子量。

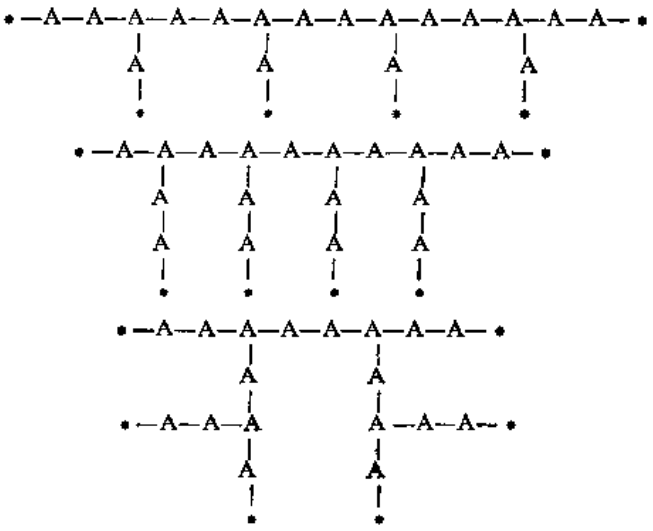
对于线型聚合物来说，试样的分子量愈大，单位重量中所含的可分析端基的数目愈少，实验的相对误差就愈大。所以此法只适用于分析分子量较小的聚合物，可分析的分子量的上限是$2\times10^4$左右。

一般缩聚的高聚物均由具有可反应性基团的单体缩合而成，每个高分子链的末端仍有反应性基团，且聚合物的分子量一般不大，因此端基分析对缩聚物的分子量测定应用较广。例如聚酰胺的羧基和氨基，聚酯的羧基，都可以采用最简单的酸碱滴定法进行测定。烯类加聚物的分子量较大，一般在 $10^5\sim10^6$ 数量级，且无可供化学分析的端基，不能用端基分析法测定分子量，除非用一种带有可分析基团的引发剂或终止剂，使高分子链的末端带有一个可分析的基团。例如环氧乙烷进行聚合时用二甲胺（或甲胺）作引发剂，可以根据聚合物的含氮量计算它的分子量。

$$n\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH_2\text{—}CH_2}\xrightarrow{(CH_3)_2NH}(CH_3)_2N\text{-}\{CH_2CH_2\text{—}O\}_{\overline{n}}H$$

又如苯乙烯聚合时用过氧化溴代苯甲酰作引发剂得到的聚苯乙烯分子链，具有两个溴代苯甲酰的端基。如果更精确些，可用含有 $C^{14}$ 的引发剂。例如聚合时用含有 $C^{14}$ 的偶氮异丁腈作引发剂，然后分析 $C^{14}$ 的含量。

端基分析的另一个用途是测定聚合物的支链数目，从而判断聚合过程中的链转移情况。不过，这要与其它测定分子量的绝对方法相互配合才行。例如，用渗透压法测定试样的分子量，再用端基分析法测出一定重量的试样中所含端基的摩尔总数 $n_t$，由式（4-18a）即可求出 $x$ 值。这是每个分子中侧链的数目。不过各种支化情况在端基分析中是无法区别的。例如下面三种分子，端基分析的结果相同。



为了证明聚甲醛是线型分子，曾用过这一方法。一方面用渗透压法测定其分子量，另一方面再分析其端基数目。在聚甲醛的生产中，为了提高它的热稳定性，把两个羟端基进行酯化，生成两个乙酸酯端基。因此，这里假定 $x=2$，计算得的分子量与渗透压所得结果相比较，画于图 4-1 中。由图可见，二者结果一致。这就证明聚甲醛分子基本上不含支链。

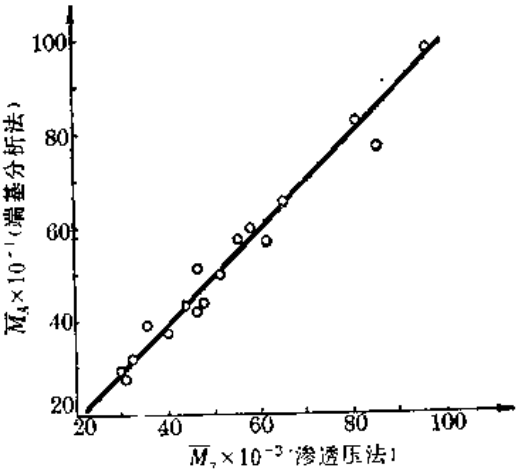



图 4-1　端基分析和渗透压法所测聚甲醛的分子量

前面已经提到高聚物分子量的多分散性，不论用什么方法测得的分子量都是一种平均值。

由式（4-18）可知

$$M=\frac{w}{n}=\frac{\Sigma_i n_i M_i}{\Sigma_i n_i}=\overline{M}_n$$

端基分析是数均分子量。

### 4.2.2　沸点升高和冰点降低[7,8]

利用稀溶液的依数性测定溶质分子量的方法是经典的物理化学方法。在溶剂中加入不挥发性的溶质后，溶液的蒸气压下降，导致溶液的沸点比纯溶剂的高，溶液的冰点比溶剂的低，图 4-2 是溶剂和溶液的蒸气压随温度的变化。溶液沸点升高 $\Delta T_b$ 和冰点降低 $\Delta T_f$ 的数值都正比于溶质的摩尔分数，即正比于溶液的浓度 $C$，与溶质的分子量 $M$ 成反比：

$$\Delta T_b = K_b \frac{C}{M} \tag{4-19}$$

$$\Delta T_f = K_f \frac{C}{M} \tag{4-20}$$

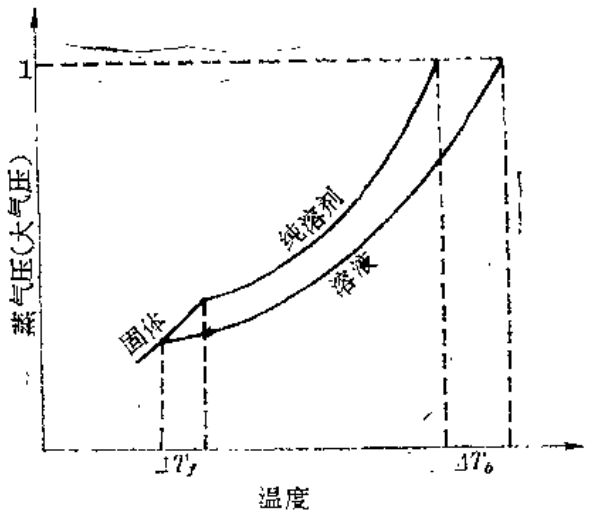



图4-2 纯溶剂和溶液的蒸气压与温度关系图

这里溶液的浓度 $C$ 常以千克溶剂中所含溶质的克数表示，$K_b$ 和 $K_f$ 分别是溶剂的沸点升高常数和冰点降低常数（见表4-1）。溶剂的 $K_b$ 和 $K_f$ 值可用已知分子量的化合物来订定，也可用热力学关系式进行计算。

$$K_b = \frac{RT_b^2}{1000\Delta H_v}; \qquad K_f = \frac{RT_f^2}{1000\Delta H_f}$$

式中 $T_b$ 和 $T_f$ 分别是溶剂的沸点和冰点，$\Delta H_v$ 和 $\Delta H_f$ 分别是每克溶剂的蒸发热和熔融热。如果溶液的浓度 $C$ 用克/毫升表示，则表4-1中所列的 $K_b$ 和 $K_f$ 值需要乘 $1000/\rho$，$\rho$ 是溶剂的密度。

**表4-1 溶剂的沸点升高常数 $K_b$ 和冰点降低常数 $K_f$（度/重量摩尔浓度）**

| 溶剂 | $T_b$(℃) | $K_b$ | 溶剂 | $T_b$(℃) | $K_b$ | 溶剂 | $T_f$(℃) | $K_f$ | 溶剂 | $T_f$(℃) | $K_f$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 水 | 100 | 0.51 | 二氯乙烷 | 83 | 1.90 | 水 | 0 | 1.86 | 苯 | 5.5 | 5.06 |
| 乙酸 | 118 | 3.07 | 苯 | 80 | 2.53 | 乙酸 | 16.5 | 3.7 | | | |
| 乙醇 | 78 | 1.19 | 甲苯 | 110 | 3.33 | 二氧六环 | 11.8 | 4.6 | | | |
| 丁酮 | 80 | 2.56 | 环已烷 | 81 | 2.79 | 硝基苯 | 5.6 | 6.8 | | | |
| 四氢呋喃 | 63 | 2.50 | | | | 二苯胺 | 53.2 | 7.7 | | | |

高分子溶液的热力学性质与理想溶液的偏差很大，只有在无限稀释的情况下才符合理想溶液的规律，因此必须在各种浓度下测定 $\Delta T_b$ 或 $\Delta T_f$，然后以 $\Delta T/C$ 对 $C$ 作图并外推，根据 $\Delta T/C$ 在 $C\to 0$ 时的外推值计算分子量

$$\left(\frac{\Delta T}{C}\right)_{C\to 0} = \frac{K}{M}$$

从表4-1中可看出 $K$ 值一般在0.1～10的数量级，而高聚物的分子量很大，测定用的溶液浓度又很稀，因此 $\Delta T$ 的数值很小。如果高聚物的分子量为 $10^4$，则温差测定必须精确至 $10^{-4}$～$10^{-5}$℃，所以温度的测量一般采用热电堆或热敏电阻，把温度差转变成电讯号。

溶剂的选择，采用沸点升高法时，对溶剂的要求是不但具有较大的 $K_b$ 值，而且沸点不能太高，以防止高聚物的降解；采用冰点降低法时，同样希望溶液的 $K_f$ 值要大，而且高聚物不能在溶剂的凝固温度以上先行析出。在测定时还要等待足够的时间以达到热力学平衡。

图4-3和图4-4是测量沸点升高用的双室型沸腾计和测量原理图。它是由两只单独的沸腾计组成，一只放待测试样的溶液，另一只放纯溶剂，外面为一蒸气夹套，用同一溶剂沸腾产生蒸气来保温，这样就可直接测定溶液与溶剂的沸点之差 $\Delta T_b$。由于采用蒸气夹套

保温大大提高了沸点升高法的稳定性，缩短了测量的平衡时间。分子量的测定上限达到$3\times10^4$甚至更高[9]。

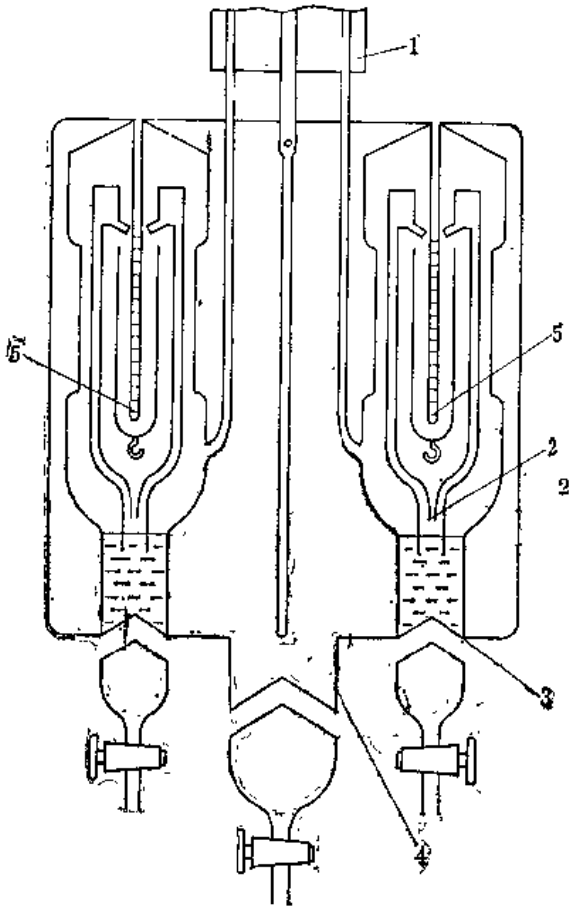



图 4-3　双室型沸腾计示意图

1——冷凝管；2——液体喷射泵；3——加热器；4——蒸气夹套；5——参比点与测量点

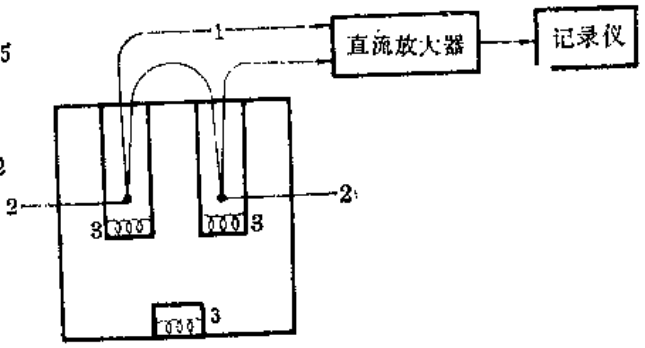



图 4-4　双室型沸腾计测量原理图

1——热电堆；2——参比点与测量点；3——加热器

用沸点升高或冰点降低法测得的是数均分子量。

$$(\Delta T)_{C\to0}=K\sum_i\frac{C_i}{M_i}=KC\frac{\sum_i\frac{C_i}{M_i}}{\sum_i C_i}=KC\frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_iM_i}=KC\frac{1}{\overline{M}_n}$$

### 4.2.3　膜渗透压[10,11]

假如有一个半透膜，膜的孔可让溶剂通过，而溶质分子不能通过。用这种膜把一个容器分隔成两个池，如图 4-5 所示。左边放纯溶剂，右边放溶液。若开始时两边液体的液面同样高，则溶剂会通过半透膜渗透到溶液池中去，使溶液池的液面上升而溶剂池液面下降。当两边液面高差达到某一定值时，溶剂不再进入溶液池。最后达到渗透平衡状态，渗透平衡时两边液体的压力差称为溶液的渗透压，用$\Pi$表示。

渗透压产生的原因是由于溶液的蒸气压降低之故。因为纯溶剂的化学位为

$$\mu_1^0=\mu_1^0(T)+RT\ln p_1^0$$

式中$\mu_1^0(T)$是纯溶剂在标准状态下的化学位，它是温度$T$的函数。$R$为气体常数，$p_1^0$为

纯溶剂的蒸气压。同理，溶液中溶剂的化学位为

$$\mu_1=\mu_1^0(T)+RT\ln p_1$$

$p_1$ 为溶液中溶剂的蒸气压。因为 $p_1<p_1^0$ 所以 $\mu_1<\mu_1^0$，即溶剂池中溶剂的化学位高于溶液池中溶剂的化学位，两者的差值为

$$\Delta\mu_1=\mu_1^0-\mu_1=RT\ln(p_1^0/p_1) \tag{4-21}$$

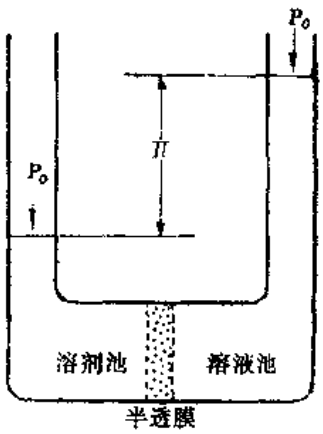


图4-5 渗透压原理示意图

因此，由于溶液的蒸气压降低所导致的溶剂化学位降低驱动着溶剂自溶剂池向溶液池中渗透。随着这种渗透过程的进行，溶液池一侧的液面将会升高，从而使半透膜两侧所受到的流体静压力产生差别，其差值服从热力学关系。我们知道，对于恒温过程，有

$$d\mu_1=\widetilde{V}_1dP \tag{4-22}$$

式中 $\mu_1$ 为溶剂的化学位，$\widetilde{V}_1$为溶剂的偏摩尔体积，$P$ 为液体所受的总压力。从上式可知，若液体的总压力增大，溶剂的化学位将随之增大。假定总压力的变化值为 $\Pi$，对式（4-22）求积分，得溶剂的化学位变化为

$$\Delta\mu_1=\widetilde{V}_1\Pi \tag{4-23}$$

式（4-23）中的 $\Delta\mu_1$ 是由于液体总压力增加而导致的溶剂化学位增加值；而式（4-21）所表示的是由于溶剂的浓度（蒸气压）降低所导致的溶剂化学位降低值。当此两者的数值相等时，溶剂在半透膜两侧的化学位相等，渗透过程达到平衡。那么

$$\Delta\mu_1=\widetilde{V}_1\Pi=RT\ln(p_1^0/p_1) \tag{4-24}$$

对于小分子稀溶液，可以用 Raoult 定律作近似处理。若用 $x_1$ 和 $x_2$ 分别表示溶液中溶剂与溶质的摩尔分数，则 $p_1=p_1^0x_1$，上式可写成

$$\widetilde{V}_1\Pi=-RT\ln x_1=-RT\ln(1-x_2)\approx RTx_2$$
$$=RTn_2/(n_1+n_2)$$

式中 $n_1$是溶液中溶剂的摩尔数，$n_2$ 是溶质的摩尔数，对于稀溶液，$n_2$ 很小，可近似写成

$$\Pi=RT\frac{n_2}{\widetilde{V}_1n_1}=RT\frac{C}{M} \tag{4-25}$$

上式称为Van't Hoff 方程。式中 $C$ 是溶液的浓度（克/厘米$^3$），$M$是溶质的分子量。上式表明，在一定的温度下测定已知浓度的溶液的渗透压 $\Pi$，可以求出溶质的分子量 $M$。

从式（4-25）可知，小分子溶液的 $\Pi/C$ 与 $C$ 无关，可是高分子溶液不服从 Raoult 定律，$\Pi/C$ 与 $C$ 有关，可用下式表示

$$\frac{\Pi}{C}=RT\left(\frac{1}{M}+A_2C+A_3C^2\cdots\right) \tag{4-26}$$

式中 $A_2$、$A_3$ 分别称为第二、第三维利系数，它们表示与理想溶液的偏差，如果以 $\Pi/C$ 对 $C$ 作图，$A_3$ 很小时为直线，从直线的截距可求得分子量 $M$，从直线的斜率可求得$A_2$。

如果用 Flory-Huggins 溶液理论中的溶剂化学位表达式代入式（4-24）可得

$$\Pi=-\frac{RT}{\widetilde{V}_1}\left[\ln(1-\phi_2)+\left(1-\frac{1}{x}\right)\phi_2+\chi_1\phi_2^2\right]$$

把 $\ln(1-\phi_2)$展开，由于稀溶液的 $\phi_2 \ll 1$，略去高次项可得

$$\Pi = RT\left[\frac{C}{M}+\left(\frac{1}{2}-\chi_1\right)\frac{\phi_2^2}{\widetilde{V}_1}+\cdots\right]$$

因为 $\phi_2 = C/\rho_2$，$\rho_2 = M/x\widetilde{V}_1$，故上式也可写成

$$\frac{\Pi}{C} = RT\left[\frac{1}{M}+\left(\frac{1}{2}-\chi_1\right)\frac{C}{\widetilde{V}_1\rho_2^2}+\cdots\right] \tag{4-27}$$

式中 $\rho_2$ 是高聚物的密度。

将式（4-27）与（4-26）相比可知第二维利系数为

$$A_2 = \frac{\frac{1}{2}-\chi_1}{\widetilde{V}_1\rho_2^2} \tag{4-28}$$

这样就给第二维利系数一个明确的物理意义，可把它看作高分子链段与链段之间以及高分子与溶剂分子间相互作用的一种量度，它与溶剂化作用和高分子在溶液里的形态有密切关系。在良溶剂中，高分子链由于溶剂化作用而扩张，高分子线团伸展，$A_2$ 是正值，$\chi_1 < 1/2$。随着温度的降低或不良溶剂的加入，$\chi_1$ 值逐渐增大，当 $\chi_1 > 1/2$ 时，高分子链紧缩，$A_2$ 为负值。当 $\chi_1 = 1/2$ 时，$A_2 = 0$。此时式（4-27）与式（4-25）一致，即溶液已符合理想溶液的性质。这时的溶剂称为 $\theta$ 溶剂，这时的温度称为 $\theta$ 温度。通过渗透压的测定可求高分子溶液的 $\theta$ 温度。方法是在一系列不同的温度下测定某聚合物溶剂体系的渗透压，求出第二维利系数 $A_2$，以 $A_2$ 对温度作图，得一曲线，此曲线与 $A_2 = 0$ 线的交点所对应的温度即是 $\theta$ 温度。另一方面，根据 $A_2$ 值，可由式（4-28）计算出 $\chi_1$ 值。计算时，因为溶液很稀，可把溶剂的摩尔体积当作偏摩尔体积。$\chi_1$ 值是判断溶剂良与不良的一个半定量标准。表4-2是聚氯乙烯在某些溶剂中的 $\chi_1$ 值。

表4-2 聚氯乙烯在某些溶剂中的 $\chi_1$ 值

| 溶剂 | $\chi_1$ | 溶剂 | $\chi_1$ |
|---|---|---|---|
| 磷酸三丁酯 | −0.65 | 邻苯二甲酸二乙酯 | 0.42 |
| 邻苯二甲酸二丁酯 | −0.04 | 偏二氯乙烯 | 0.46 |
| 四氢呋喃 | 0.14 | 二氧六环 | 0.52 |
| 癸二酸二苯酯 | 0.17 | 邻苯二甲酸二甲酯 | 0.56 |
| 硝基苯 | 0.29 | 丙酮 | 0.60 |
| 磷酸三甲苯酯 | 0.38 | 丁醇 | 1.74 |
| 乙酸乙酯 | 0.40 | | |

从表 4-2 中，可看出聚氯乙烯的良溶剂也就是它的优良的增塑剂，表中前列几个增塑剂的 $\chi_1$ 都很小，甚至为负值，使二者的互溶性很好，这与前面所谈的溶剂化原则一致。

在处理所测定的渗透压数据时，常常发现，有些体系的第三维利系数不为零，因而使 $\Pi/C$ 对 $C$ 的图不成线性，尤其是当溶液浓度较高时更为明显，见图 4-6 中的某些线。对于这种情况，曲线的外推值不可靠。为解决这个问题，可用如下展开式

$$\frac{\Pi}{C} = \left(\frac{\Pi}{C}\right)_{C\to 0}(1+\Gamma_2 C+\Gamma_3 C^2)$$

对大多数高分子溶剂体系，$\Gamma_3=\frac{\Gamma_2^2}{4}$，上式可改写成

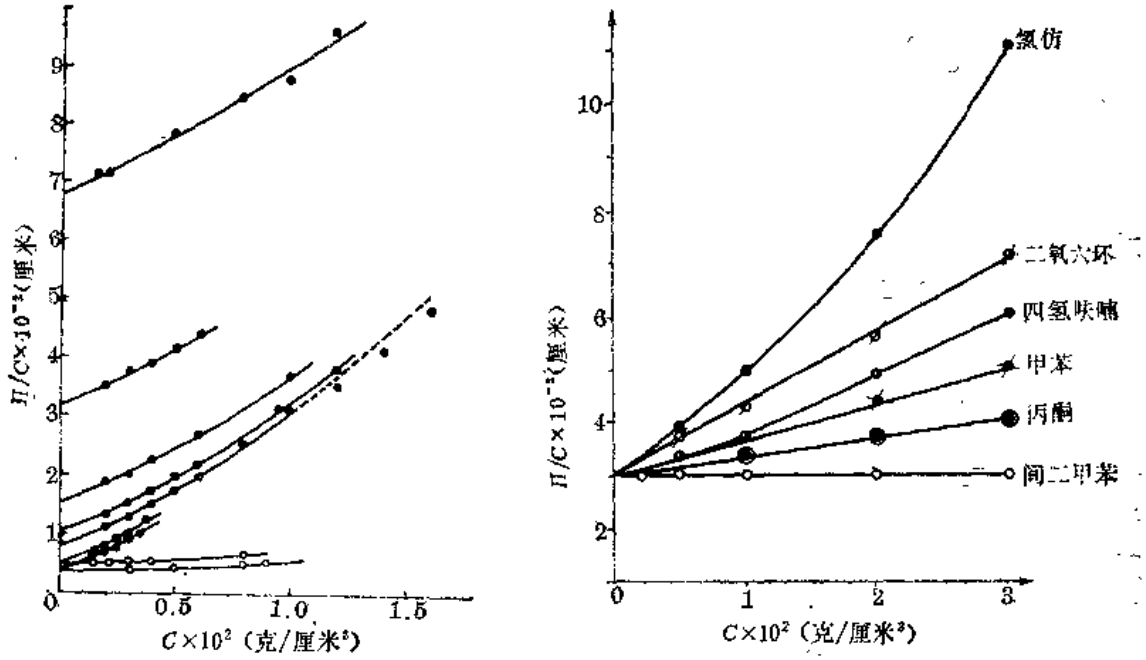



图4-6 $\Pi/C$对$C$作图

a——不同分子量的聚异丁烯级分在环己烷中(•)和在苯中(○)

b——聚甲基丙烯酸甲酯($M=1.28\times10^5$)在不同的溶剂中

$$\frac{\Pi}{C}=\left(\frac{\Pi}{C}\right)_{C\to0}\left(1+\frac{\Gamma_2}{2}C\right)^2$$

$$\left(\frac{\Pi}{C}\right)^{1/2}=\left(\frac{\Pi}{C}\right)_{C\to0}^{1/2}\left(1+\frac{\Gamma_2}{2}C\right) \tag{4-29}$$

这样以$\left(\frac{\Pi}{C}\right)^{1/2}$对 $C$ 作图就可得一直线，其外推值为

$$\left(\frac{\Pi}{C}\right)_{C\to0}^{1/2}=\left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2}$$

渗透压法可测定的分子量范围也有一定的限度，当分子量太大时，由于 $\Pi$ 值减小而使实验的精确度降低；当分子量太小时，由于溶质分子能够穿过半透膜而使测定不可靠。一般分子量的测定范围为 $1\times10^4$至$1.5\times10^6$。

在测定前，可用一系列分子量已知的窄分布的标准样品进行膜的选择。如果选择的膜的孔径太小，达到渗透平衡较慢，即测定时间太长；如果孔径太大，则高聚物的低分子部分要透过去，使测得的分子量偏高。因此渗透压法不适合测定未分级的含有大量低分子的聚合物，这类试样一般在测定前先要分级。

即使分过级的试样，它的分子量还是多分散性的，测得的溶液的渗透压应该是各种不同分子量的高分子对溶液渗透压贡献的总和。

$$(\Pi)_{C\to0}=\sum_i(\Pi_i)_{C\to0}=RT\sum_i\frac{C_i}{M_i}=RTC\frac{\sum_i\frac{C_i}{M_i}}{\sum_i C_i}=RTC\frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_iM_i}=RTC\ \frac{1}{\overline{M}_n}$$

$$\left(\frac{\Pi}{C}\right)_{C\to 0}=\frac{RT}{M_n}$$

所以渗透压法测得的是数均分子量。

在设计测定分子量用的渗透计时，必须考虑下列几点要求：

1．达到渗透平衡的速率要快，这就要使膜的有效面积尽可能大；同时毛细管的截面积要小，这样达到同样的液柱高差需要透过半透膜的溶剂体积就小，使达到渗透平衡所需的时间减短。但是毛细管直径也不能太小，否则不易洗涤，一般直径约在0.4毫米以上。

2．对温度的敏感度要小。假若渗透池的体积比较大，则因温度改变而引起的池内溶液体积的膨胀全由毛细管反映出来，使液柱高随恒温槽的温度升落而变化，不易读出正确读数，这样就要求渗透池的体积不要太大，毛细管直径不要太小。

3．半透膜要很好地固定在渗透计上，测定时不可变形。

4．结构简单，操作便利，渗透计中可能存留的气泡易于排出。

到目前为止，渗透计有几十种，而最广泛采用的一种是改良式Zimm-Meyerson型渗透计，如图4-7所示。渗透池1是用一段2厘米内径的厚玻管制成，池的上部熔接毛细管2，内径约0.5毫米，长约10厘米，池的下端接内径约1-2毫米的$U$形毛细管4，作注入溶液之用，此毛细管须预先配好一根直径适当的镍铬丝7（顶端磨圆），从上口5伸入，以伸入毛细管的多少，来调节溶液液面高度。镍铬丝直径与毛细管内径必须紧密配合，尽量减少其间的空隙体积。池的两侧面用细金钢砂磨平，然后在两边加半透膜，再用两片黄铜板5夹紧，板上钻有许多直径1—2毫米的小孔。为减小渗透池的体积，在池中填充一固定的玻璃块8。参比毛细管3用以指示溶剂液面的高度，毛细管2和3的内径必须相同。溶液由5处注入后插入镍铬丝、用水银封住毛细管口，将渗透计放在内径约5厘米的大试管中，试管中放入溶剂，以毛细管3的下端浸入溶剂为度，管2和管3的液面高差$\Delta h$乘溶液的密度$\rho$，就是溶液的渗透压

$$\Pi=\rho\Delta h$$

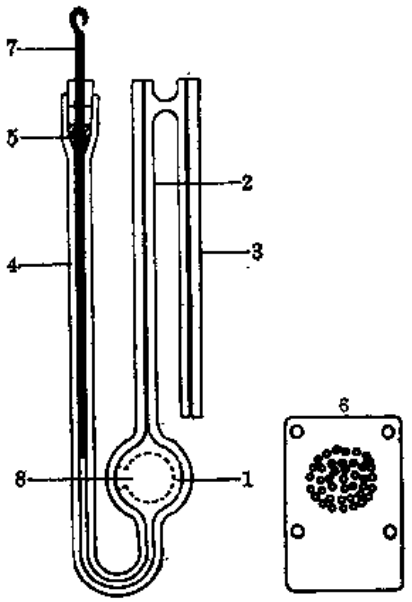


图 4-7 改良式Zimm-Meyerson型渗透计

渗透计装好后，在恒温下静置一定时间，使达到渗透平衡。管2和管3的液面高差达到一恒定不变的数值，一般约须半天至二、三天。液面高差$\Delta h$可用精度为0.1至0.01毫米的测高仪测量。

如果$\Pi$的单位是克/厘米$^2$，$C$的单位是克/厘米$^3$，则计算$M$时所用的$R$值应取$8.478\times10^4$克厘米/度摩尔。

渗透压法测定分子量具有下列特点：

1．理论基础很清楚，没有任何特殊的假定。

2．它是一个绝对方法，适用于较广的分子量范围，得到的是数均分子量。

3．渗透压的测量可在一般实验室内用简单的仪器进行。此法测定高聚物分子量的一个关键问题是选择适用的半透膜，使高分子不透过，与高分子及溶剂不起化学作用，且膜

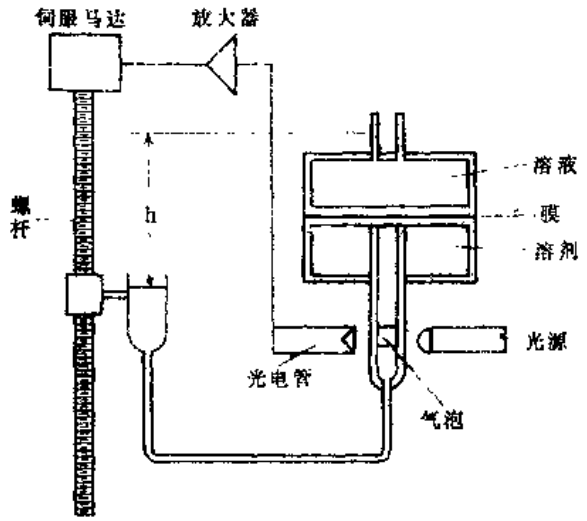



图 4-8 快速自动平衡渗透计

对溶剂分子的透过速率应足够大，使能在较短时间内达到渗透平衡。常用的半透膜有火棉胶膜（即硝化纤维素）、玻璃纸膜（再生纤维素）、聚乙烯醇膜、聚亚胺酯膜和聚三氟氯乙烯膜等。

近年来设计了一种快速自动平衡渗透计，如图 4-8 所示。它能自动调节溶剂贮槽的升降位置，使溶剂不再向溶液方向渗透而达到平衡。溶液的流动方向可用一毛细管内的小气泡来指示。只要有$10^{-6}$毫升的流动，就可马上指示出来。因此平衡较快，一般 5-10 分钟就可确定溶剂贮槽的位置。

### 4.2.4 气相渗透(VPO)[12]

气相渗透法也是测定溶质数均分子量的一种方法。其原理简述如下：在一恒温、密闭的容器中充有某挥发性溶剂的饱和蒸气。若在此蒸气中置一滴不挥发性溶质的溶液和一滴纯溶剂，因为溶液面上溶剂的饱和蒸气压低于纯溶剂的饱和蒸气压，于是溶剂分子就会自气相凝聚在溶液滴的表面，并放出凝聚热，从而使溶液的温度升高。而对于纯溶剂来说，其挥发速度和凝聚速度相等，温度不发生变化，那么这两个液滴之间便产生温差。当温差建立起来以后，热量将通过传导、对流、辐射等方式自溶液相散失到蒸气相。达到“定态（并非热力学平衡态）”时，测温元件所反映出的温差不再增高。假定溶液符合理想溶液的性质，则此时溶液滴和溶剂滴之间的温差 $\Delta T$ 将和溶液中溶质的摩尔分数成正比。若用 $A$ 代表比例系数，$n_1$ 和 $n_2$ 分别表示溶剂和溶质的摩尔数，$w_1$ 和 $w_2$ 分别表示二者的重量，$M_1$ 和 $M_2$ 分别表示二者的分子量，则

$$\Delta T = A\frac{n_2}{n_1+n_2} \approx A\frac{n_2}{n_1} = A\frac{w_2/M_2}{w_1/M_1}$$

$$\Delta T = A\frac{w_2 M_1}{w_1 M_2} \tag{4-30}$$

上式即为气相渗透法测分子量的基础。

把两个匹配很好的热敏电阻 $R_1$ 和 $R_2$ 置于溶剂的饱和蒸气相中（见图4-9）。这两个

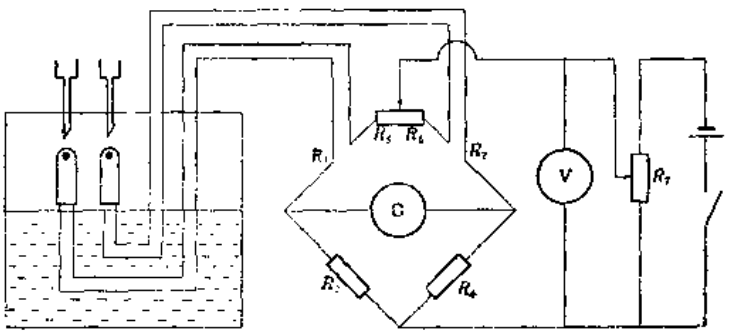



图 4-9 气相渗透计工作原理示意图

热敏电阻构成直流惠斯登电桥的两个相邻的桥臂。另外两个桥臂由固定电阻 $R_3$ 和 $R_4$ 组成，$R_5$ 和 $R_6$ 是调零电阻。$R_7$ 是可变电阻，用以调节桥电压，$V$ 是伏特计，$G$ 是检流计，用以测定电桥的不平衡电流。热敏电阻的阻值 $R$ 与温度 $T(K)$ 的关系是

$$R=R_0e^{B/T}$$

式中 $R_0$ 和 $B$ 是材料常数。

实验开始时，在两个热敏电阻上各滴一滴溶剂，这时两个热敏电阻的温度应当相同，调节电阻 $R_5$ 和 $R_6$，使电桥平衡。然后在一个热敏电阻上滴一滴溶液，而在另一热敏电阻上仍滴一滴溶剂。这时由于溶剂的蒸气压不等而导致两液滴间产生温差，从而使热敏电阻的阻值改变，电桥失去平衡。对于全等臂电桥（即 $R_1=R_2=R_3=R_4$），电桥的不平衡电压 $V$ 和温差 $\Delta T$ 的关系是

$$V_s=-\frac{BE}{4T^2}\Delta T \tag{4-31}$$

式中 $E$ 是桥电压。将式（4-30）代入式（4-31），得

$$V_s=-A\frac{BE}{4T^2}\frac{w_2M_1}{w_1M_2}$$

令 $K=-ABEM_1/4T^2$，则

$$V_s=K\frac{w_2}{w_1M_2}\quad 或\quad M_2=K\frac{w_2}{w_1V_s}$$

考虑到高分子溶液与理想溶液有偏差，热效应有浓度依赖性，因此应该在不同浓度下测定电桥的不平衡电压 $V_s$，以浓度为零的外推值计算溶质的分子量，即

$$M_2=K\left(\frac{w_2}{w_1V_s}\right)_{w_2} \tag{4-32}$$

当溶剂和温度选定以后，式中 $K$ 是仪器常数，其值与溶剂种类、测定温度，电桥电压以及仪器结构等有关，而和溶质的性质、分子量以及溶液浓度无关。$K$ 值通常采用分子量已知的试样进行标定。

气相渗透法所测定的分子量范围依赖于温差的测定精度，一般测定上限为 $3\times10^4$。下限则由试样的挥发性所决定，对于不挥发的物质，最低可测至40。

此法的优点是：样品用量少，测试速度快，可连续测试，测试温度的选择余地很大。不过，这一方法也有不足之处，例如热效应小，仪器常数低，分子量愈大仪器愈不灵敏。因此，可测的分子量上限还不够高。并且，由于“定态”不是热力学平衡态，所以检测器所反映的效应与时间有关。另外，还有人认为，仪器常数 $K$ 有溶质分子量依赖性，这个问题有待于更深入的研究。

以上介绍了测定数均分子量的方法。除端基分析法以外，其它都是基于稀溶液的依数性质，即所测定的每一种效应都是由溶液中溶质的数目所决定的。可以想象，如果溶质分子有缔合作用，则所测得的表观分子量将大于其真实分子量；反之，如果溶质有电离作用，则所测得的表观分子量将小于其真实分子量。而且，由于数均分子量对于质点的数目很敏感，如果高分子试样中混有小分子杂质，例如少量的水分或溶剂，则所得的表观分子量将远远低于高分子的真实分子量。这些问题必须注意。

### 4.2.5 光散射[13,14]

利用光的散射性质测定分子量和分子尺寸的方法称为光散射法，是一种研究高分子溶液性质的重要方法。

当一束光（称入射光）通过介质（气体、液体或溶液）时，一部分光沿着原来方向继续传播，称为透射光，在入射方向以外的其它方向，同时发出一种很弱的光，这种光称为散射光，见图 4-10 所示。散射光方向与入射光方向间的夹角称为散射角，用 $\theta$ 表示。发出散射光的质点称为散射中心(O点)。散射中心与观察点 $p$ 之间的距离称为观测距离，用 $r$ 表示。

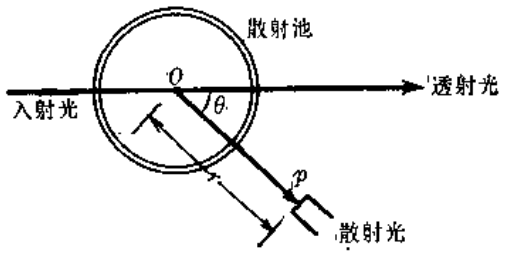



图 4-10 散射光示意图

对于溶液来说，散射光的强度及其对散射角和溶液浓度的依赖性与溶质的分子量、分子尺寸以及分子形态有关。因此，可以利用溶液的光散射性质测定溶质的上述各种参数。

光散射理论非常复杂，这里只能作简单的介绍。光是一种电磁波，其电场和磁场的振动方向互相垂直且同垂直于光的传播方向。介质的分子是由原子组成的，而原子具有原子核和外围电子，在光波的电场作用下，分子中的电子产生强迫振动，成为二次波源，向各个方向发射电磁波，这种波就称为散射光。

通常，高分子溶液的散射光强远远大于纯溶剂的散射光强。而且，散射光强还随溶质分子量和溶液浓度的增大而增大。从光学原理，光的强度 $I$ 与光的波幅 $A$ 的平方成正比，即 $I \propto A^2$。而波幅是可以叠加的。因此，研究散射光的强度，必须考虑散射光是否干涉。若从溶液中某一分子所发出的散射光与从另一分子所发出的散射光相互干涉，称为外干涉。若从分子中的某一部分发出的散射光与从同一分子的另一部分发出的散射光相互干涉，称为内干涉。当溶液比较浓时，会产生外干涉。外干涉的研究比较困难，因此实验中避免使用浓溶液。对于稀溶液，又分为两种情况，假若溶质的分子尺寸比光在介质中的波长小得多，不产生内干涉，由分子的各部位所发出的散射光波称为不相干波。溶质的散射光强是各个质点散射光强的加和，$I = \sum_i I_i \propto \sum_i A_i^2$；假若分子尺寸与入射光在介质里的波长同数量级，散射光即产生内干涉。溶质的散射光强比例子叠加波幅的平方，即 $I \propto (\sum_i A_i)^2$。结果使总的散射光强减弱，而且减弱的程度与散射角有关。下面就以上两种情况分别进行讨论。

*小粒子稀溶液* “小粒子”是指尺寸小于光的波长的二十分之一的分子而言，一般指蛋白质、糖以及分子量小于 $10^5$ 的聚合物分子。为了与通常所说的低分子相区别，故称它为小粒子。理论要求分子是各向同性的，并且在溶液中无规分布。

在纯液体中，分子的热运动导致液体的密度随着时间和空间的涨落。在溶液中，由于溶质分子的热运动导致溶液浓度的涨落。可以认为，溶剂的密度涨落和溶质的浓度涨落是彼此无关的，因此，溶液的散射光强 $I''$ 减去溶剂的散射光强 $I'$ 即是溶质的散射光强 $I$，即

$$I = I'' - I'$$

显然，溶质的散射光强应与入射光的强度 $I_0$ 成正比。而且热运动的动能随着温度的升高而

增加，因而散射光强与 $kT$ 成正比，$T$ 为温度，$k$ 为 Boltzmann 常数。另一方面，溶液中溶剂的化学位降低对浓度涨落有抑制作用，因而散射光强与 $\partial\Pi/\partial C$ 之值成反比，$\Pi$ 为溶液的渗透压，$C$ 为溶液浓度。假定入射光是垂直偏振光，由光的电磁波理论和涨落理论，可导出每单位体积溶液中溶质的散射光强

$$I=\frac{4\pi^2}{\lambda^4 r^2}n^2\left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2\frac{kTCI_0}{\partial\Pi/\partial C} \tag{4-33}$$

式中 $\lambda$ 为入射光在真空中的波长，$n$ 为溶剂的折光指数，$\partial n/\partial C$ 为溶液的折光指数增量。而由式(4-26)，以 $\widetilde{N}k$ 代替 $R$，得

$$\Pi=C\widetilde{N}kT\left(\frac{1}{M}+A_2C+\cdots\right)$$

$\widetilde{N}$ 为 Avogadro 常数。$\Pi$ 对 $C$ 求偏导数

$$\frac{\partial\Pi}{\partial C}=\widetilde{N}kT\left(\frac{1}{M}+2A_2C+\cdots\right)$$

只取前二项，代入(4-33)，得

$$I=\frac{4\pi^2}{\widetilde{N}\lambda^4 r^2}n^2\left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2\frac{CI_0}{\frac{1}{M}+2A_2C} \tag{4-34}$$

定义单位散射体积所产生的散射光强 $I$ 与入射光强 $I_0$ 之比乘以观测距离的平方为瑞利(Rayleigh)因子，用 $R_\theta$ 表示，即

$$R_\theta=\frac{r^2I}{I_0} \tag{4-35}$$

散射体积是指能被入射光照射到而同时又能被检测器观察到的体积。在用瑞利因子已知的物质作标准采用相对法计算体系的 $R_\theta$ 时不需散射体积的绝对值，只需进行散射体积改正。故上式中没有出现散射体积，但其含意存在，因此 $R_\theta$ 的量纲为单位长度的倒数 $cm^{-1}$。当 $r$ 和 $I_0$ 与散射体积确定后，瑞利因子即是散射光强的量度。上两式联立，得

$$R_\theta=\frac{4\pi^2}{\widetilde{N}\lambda^4}n^2\left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2\frac{C}{\frac{1}{M}+2A_2C} \tag{4-36}$$

令

$$K=\frac{4\pi^2}{\widetilde{N}\lambda^4}n^2\left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2$$

当溶质、溶剂、光源的波长以及温度选定后，$K$ 是一个与溶液浓度、散射角度以及溶质的分子量无关的常数，称为光学常数，可以预先测定。这样，式 (4-36) 可写成

$$R_\theta=\frac{KC}{\frac{1}{M}+2A_2C} \tag{4-37}$$

上式表明，若入射光的偏振方向垂直于测量平面，小粒子所产生的散射光强度与散射角无关，见图 4-11 中的粗线(I)所示。

假若入射光是非偏振光(自然光)，则可以证明，散射光强将随着散射角的变化而变化，由下式表示：

$$R=KC\frac{\frac{1+\cos^2\theta}{2}}{\left(\frac{1}{M}+2A_2C\right)} \tag{4-38}$$

由式(4-38)可见，散射光强对散射角的依赖性对入射方向成轴性对称，且对 90° 散射角对称。散射光强的角分布如图 4-11 中的细线(II)所示。

当 $\theta=90°$ 时，受杂散光的干扰最小，因此，常常测定 90° 的瑞利比 $R_{90}$ 以计算小粒子的分子量。这时，式 (4-38) 变成

$$\frac{KC}{2R_{90}}=\frac{1}{M}+2A_2C \tag{4-39}$$

实验方法是，测定一系列不同浓度的溶液的 $R_{90}$，以 $KC/2R_{90}$ 对 $C$ 作图，得直线，直线的截距是 $1/M$，直线的斜率即是 $2A_2$，同时得到溶质的分子量和第二维利系数两个参数。见图4-12。

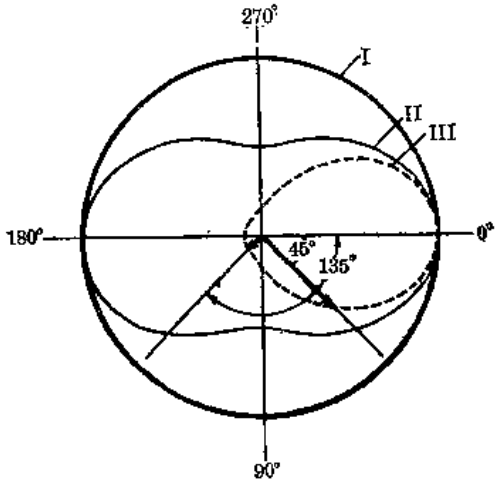



图 4-11　稀溶液的散射光强与散射角关系示意图
I ——垂直偏振入射光，小粒子；
II——非偏振入射光，小粒子；
III——非偏振入射光，大粒子

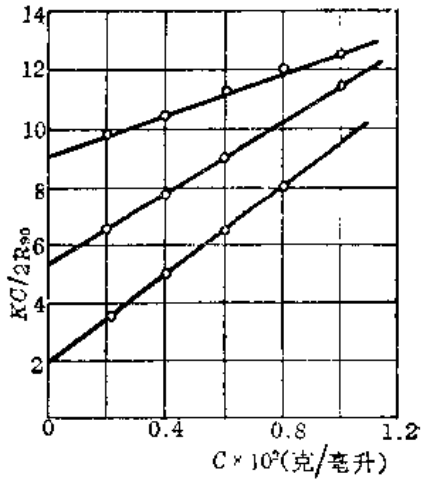



图4 -12　聚苯乙烯丁酮溶液的光散射
(颗粒小于$\lambda/20$)

从上式中可看出，当 $C\to 0$ 时

$$(R_{90})_{C\to 0}=\left(\frac{K}{2}\right)CM$$

而散射光的强度是由各种大小不同的分子所贡献的，所以

$$(R_{90})_{C\to 0}=\left(\frac{K}{2}\right)\Sigma_iC_iM_i=\left(\frac{K}{2}\right)C\frac{\Sigma_iC_iM_i}{\Sigma_iC_i}=\left(\frac{K}{2}\right)C\frac{\Sigma_iw_iM_i}{\Sigma_iw_i}$$

与上式比较，知

$$M=\frac{\Sigma_iw_iM_i}{\Sigma_iw_i}=\overline{M}_w$$

由此可见，光散射法所测得的是溶质的重均分子量。

*大粒子稀溶液*　一般，分子量为 $10^5$—$10^7$ 的高分子在良溶剂中的尺寸 $(\overline{h^2})^{1/2}$ 约为 200 至 3000Å，而光散射仪的光源通常用高压汞灯，$\lambda=4358$Å 或 5461Å，分子尺寸大于 $\lambda/20$，我们称这种分子为“大粒子”。此时必须考虑散射光的内干涉效应。由同一高分子的两个散射中心所发出的散射光之间有光程差，从而使两个波之间产生不可忽略的相位差。这样的波的叠加波幅比起没有相位差时的叠加波幅要小，因而使总的散射光强减弱，其减弱程度随着光程差的增加而增加。而光程差又与散射角 $\theta$ 有关，图 4-13 是表示这种关系的示

意图。由散射中心 $A$ 和 $B$ 所发射的光波沿着同一个角度 $\theta$ 到达某一观测点时有一个光程差 $\Delta$。显然，$\Delta$ 的值与散射角 $\theta$ 的余弦有关：

$$\Delta = DB = AB - AD = AB(1-\cos\theta)$$

由上式可见，若 $\theta=0$，则光程差 $\Delta=0$，$\Delta$ 值随着 $\theta$ 的增大而增大，因而散射光强随着 $\theta$ 的增大而减弱。当 $\theta=180°$ 时，$\Delta$ 出现极大值，散射光强出现极小值，见图4-11中虚线(III)所示。当 $90°>\theta>0°$ 时，称为前向，当 $180°>\theta>90°$ 时，称为后向，由于大粒子的散射光产生内干涉的结果，使前向和后向的散射光强不对称，前向总是大于后向的散射光强。

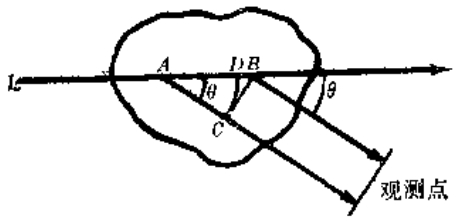


图 4-13 大粒子的散射光的相位差示意图

定义两个不同的观察角度 $\theta$ 和 $180°-\theta$ 的散射光强之比为不对称系数，用 $Z$ 表示。$Z$ 的数值即是这种内干涉程度的量度。$\theta$ 常选定45°，此时，$Z=R_{45}/R_{135}$。不对称系数决定于分子尺寸和分子形态两种因素。

另一个表征散射光的不对称性的参数称为散射因子 $P(\theta)$，它是粒子尺寸和散射角的函数，由下式表示

$$P(\theta)=1-\frac{16\pi^2}{3(\lambda')^2}\overline{S}^2\sin^2\frac{\theta}{2}+\cdots \qquad (4\text{-}40)$$

式中 $\overline{S^2}$ 称为均方旋转半径，是由高分子链的质量中心至各个链段的距离平方的平均值。$\lambda'=\lambda/n$，是入射光在溶液中的波长。显然，$P(\theta)\leqslant 1$。$P(\theta)$ 对式 (4-38) 的修正如下：

$$\frac{1+\cos^2\theta}{2}\frac{KC}{R_\theta}=\frac{1}{M}\frac{1}{P(\theta)}+2A_2C \qquad (4\text{-}41)$$

如果高分子链相当于一个刚性圆球，则

$$\overline{S^2}=\frac{3}{5}A^2 \qquad A\text{为圆球半径；}$$

如果高分子链相当于一个旋转椭球，则

$$\overline{S^2}=\frac{2A_1^3+A_2^3}{5A_1} \quad A_1\text{为半旋转轴长，}A_2\text{为赤道截面半径；}$$

如果高分子链相当于一个细杆，则

$$\overline{S^2}=\frac{1}{12}L^2 \qquad L\text{为细杆长度}$$

如果高分子是高斯无规线团，则

$$\overline{S^2}=\frac{\overline{h^2}}{6} \qquad \overline{h^2}\text{是分子的均方末端距} \qquad (4\text{-}42)$$

以式(4-42)和(4-40)代入式(4-41)，并利用 $1/(1-x)=1+x+x^2\cdots$ 关系，略去高次项，可得无规线团的光散射公式

$$\frac{1+\cos^2\theta}{2}\frac{KC}{R_\theta}=\frac{1}{M}\left(1+\frac{8\pi^2}{9}\frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2}\sin^2\frac{\theta}{2}+\cdots\right)+2A_2C \qquad (4\text{-}43)$$

在散射光的测定中，由于散射角的改变而引起散射体积的改变。对于用直线形狭缝做为光栏来收集散射光的仪器，散射体积与 $\sin\theta$ 成反比，因之瑞利因子需乘以 $\sin\theta$ 进行修正，式 (4-43) 应修正成

$$\frac{1+\cos^2\theta}{2\sin\theta}\frac{KC}{R_\theta}=\frac{1}{M}\left(1+\frac{8\pi^2}{9}\frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2}\sin^2\frac{\theta}{2}+\cdots\right)+2A_2C \tag{4-44}$$

此式即是光散射计算的基本公式。

实验方法是，配制一系列不同浓度的溶液，测定各个溶液在各个不同散射角时的瑞利因子$R_\theta$，根据上式进行数据处理。为简化上式，令

$$Y=\frac{1+\cos^2\theta}{2\sin\theta}\frac{KC}{R_\theta}$$

则

$$Y=\frac{1}{M}+\frac{8\pi^2}{9M}\frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2}\sin^2\frac{\theta}{2}+\cdots+2A_2C \tag{4-45}$$

$$(Y)_{\theta\to0}=\frac{1}{M}+2A_2C \tag{4-46}$$

$$(Y)_{C\to0}=\frac{1}{M}+\frac{8\pi^2}{9M}\frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2}\sin^2\frac{\theta}{2}+\cdots \tag{4-47}$$

由式(4-45)可见，$Y$ 包含 $C$ 和 $\theta$ 两个变量，若 $C$ 和 $\theta$ 都等于零，则 $Y=1/M$。因此可由实验测定的 $Y$ 值对 $C\to0$ 和 $\theta\to0$ 外推，以求 $M$ 值。比较容易理解的方法是经过如下四个步骤处理数据：(1) 作 $Y$ 对 $C$ 的图，每一个 $\theta$ 值，可得一根直线，将每根直线外推至 $C=0$ 处，得一系列 $(Y)_{C\to0}$ 的值，(图4-14a)。(2) 将 $(Y)_{C\to0}$ 值对 $\sin^2(\theta/2)$ 作图，得一根直线，(图4-14c)，此直线方程即是式(4-47)。显然，直线的截距为 $(1/M)$，直线的斜率为 $8\pi^2\overline{h^2}/9M(\lambda')^2$。(3) 作 $Y$ 对 $\sin^2(\theta/2)$ 的图，每一个 $C$ 值，可得一根直线，将每根直线外推至 $\theta=0$ 处，可得一系列 $(Y)_{\theta\to0}$ 的值，(图 4-14b)。(4) 将 $(Y)_{\theta\to0}$ 值对 $C$ 作图，得一根直线 (图4-14d)，此直线方程即是式 (4-46)。显然，直线的截距为 $1/M$，直线的斜率为 $2A_2$。这样，可得到三个参数：$\overline{M_w}$，$\overline{h^2}$ 和 $A_2$。

采用 Zimm 作图法可将上述四张图合成一张。图的纵坐标仍旧是 $Y$，横坐标是 $\sin^2(\theta/2)+qC$，$q$ 是任意取的常数，目的是使图形张开成为清晰的格子，$q$ 值对计算结果没有影响，见图 4-15。与上述方法类似，把 $\theta$ 相同的点联成线，向 $C=0$ 处外推，以求 $(Y)_{C\to0}$，此步与图 4-14 $a$ 相同。但是，虽然 $C=0$，点的横坐标并不为零，而是 $\sin^2(\theta/2)$ 值。第二步，把 $(Y)_{C\to0}$ 的点联成线，对 $\sin^2(\theta/2)\to0$ 外推，即相当于图 4-14 $c$。另外，把 $C$ 相同的点联成线，对 $\sin^2(\theta/2)\to0$ 外推，求 $(Y)_{\theta\to0}$，此步与图 4-14 $b$ 相同，然而，当 $\theta=0$ 时，横坐标并不为零，而是 $qC$ 值。第四步，以 $(Y)_{\theta\to0}$ 对 $C$ 作图，外推到 $C\to0$ 处，此步相当于图 4-14 $d$。两种作图法的原理和计算结果完全相同，因为 Zimm 作图法可将测量结果表示在一张图纸上，故为人们所乐意采用。

下面，对于光散射仪的构造和实验方法作简略的介绍。图 4-16 是光散射仪的构造简图，主要包括四个部分：

(1) 光源，要求灯泡的体积小，功率高，所发出的光波长比较单纯，光强稳定性好，可用毛细管高压汞灯，波长取 4358Å 或 5461Å。也可用氦氖激光器 ($\lambda=6328$Å) 或氩离子激光器($\lambda=4880$Å)。

(2) 光路系统，把汞灯所发出的光经会聚、切割、滤色等步骤，使之成为一束细而强的单色平行光。

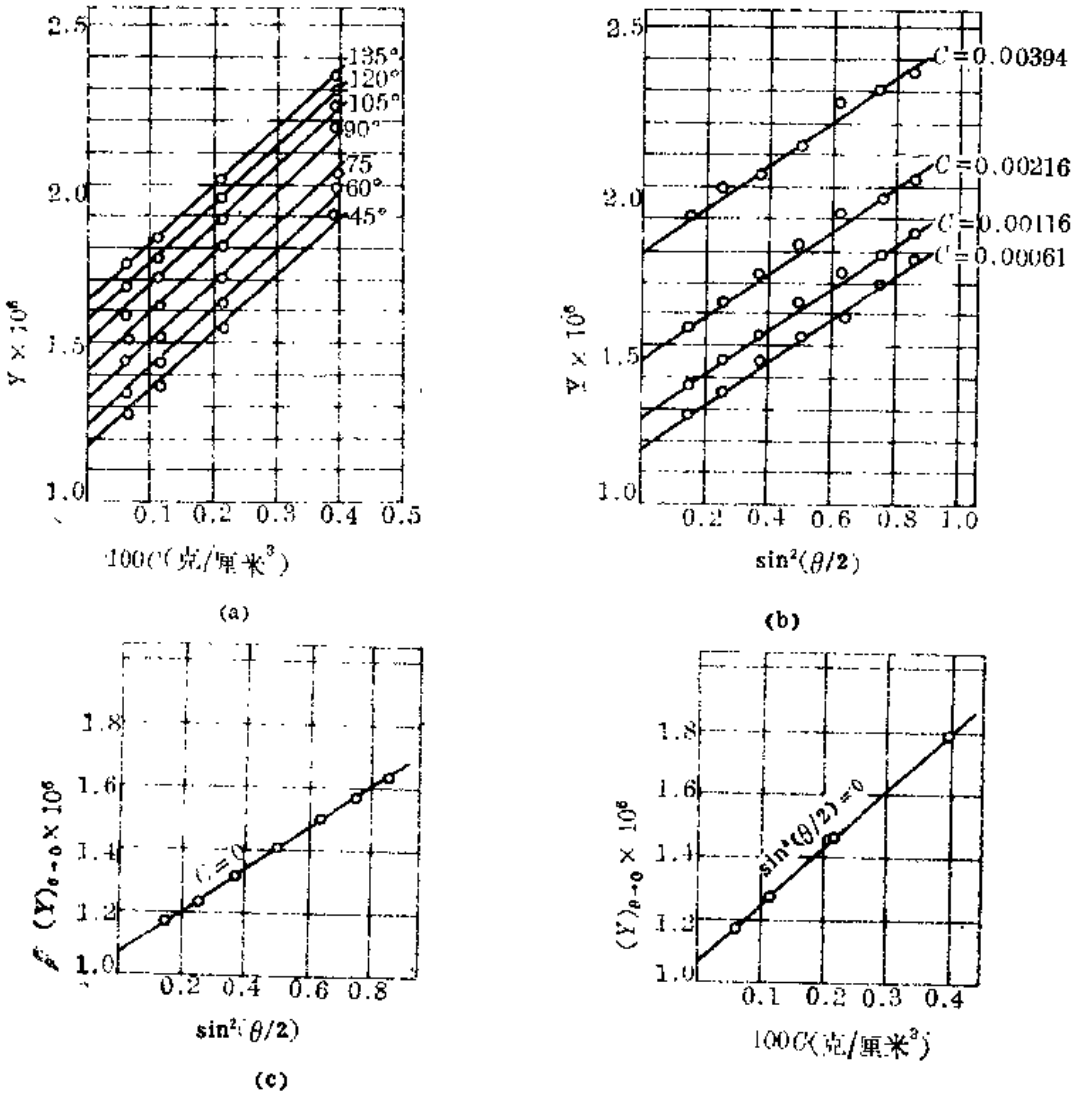



图 4-14　聚苯乙烯丁酮溶液的光散射图
$M = 9.4 \times 10^5$

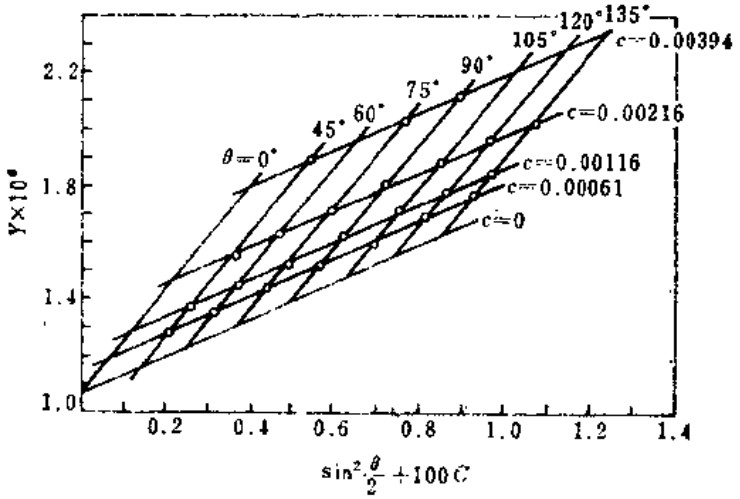



图4-15　聚苯乙烯($M = 9.4 \times 10^5$)丁酮溶液的光散射 Zimm 图

(3) 散射池，用光学玻璃制成，盛放待测溶液用。

(4) 散射光测量系统，用一只可沿着散射池中心转动的光电倍增管接收散射光，并将光强变成电讯号，经直流放大器放大后读数或记录。

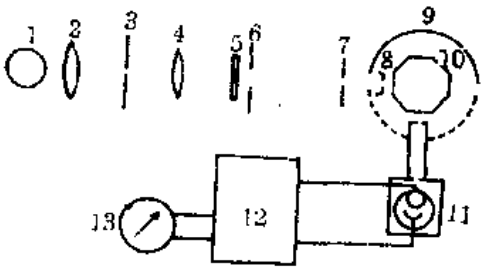



图4-16 光散射仪的构造简图

1——汞弧灯；2——聚光镜；3——隙缝；4——准直镜；5——干涉滤色片；6,7,8——光栏；9——恒温浴；10——散射池；11——可绕散射池转动的光电倍增管；12——直流放大器；13——微安表

在光散射实验中，主要需测定 $\partial n/\partial C$ 和 $R_\theta$。因为 $K$ 值与 $\partial n/\partial C$ 的平方成正比，所以此值的准确测定十分重要，一般用示差折光仪测定。至于 $R_\theta$ 的测定，需要测定单位体积介质的散射光强 $I$ 与入射光强 $I_0$ 之比，而散射光是很弱的，一般比入射光要弱五个数量级，若准确测定两者的比值需要特殊的仪器。而且，准确测定观测距离 $r$ 也不是一件容易事。因此一般都采用相对方法，利用一种瑞利因子已被精确测定过的纯液体作为参比标准，例如苯。对于波长为 4358 Å 的非偏振光，$R_{90}$(苯)$=4.84\times10^{-5}$ 厘米$^{-1}$，对于波长为 5461 Å 的非偏振光，$R_{90}$(苯)$=1.63\times10^{-5}$ 厘米$^{-1}$。由式 (4-31) 知，当 $r$ 和 $I_0$ 确定后，$R_\theta$ 与 $I_\theta$ 成正比。

$$\frac{r^2}{I_0}=\frac{R_\theta}{I_\theta}=\frac{R_{90}(\text{苯})}{I_{90}(\text{苯})}$$

所以

$$R_\theta=R_{90}(\text{苯})I_\theta/I_{90}(\text{苯}) \tag{4-48}$$

这样，只要在相同的条件下测得溶液的散射光强 $I_\theta$ 和 90° 时苯的散射光强 $I_{90}$(苯)，即可根据上式计算出溶液的 $R_\theta$ 值，并不需要直接测定 $r$ 和 $I_0$。

在测定过程中散射光束经过散射池与空气的界面时有折射现象，因此要进行折射率改正。改正的结果为

$$R_\theta=\frac{I_\theta}{I_{90}(\text{苯})}R_{90}(\text{苯})\left[\frac{n}{n(\text{苯})}\right]^2 \tag{4-49}$$

式中 $I_\theta$ 是实际测得的高分子溶液在散射角为 $\theta$ 时的散射光强读数，$I_{90}$(苯)是实际测得的苯在 90° 的散射光强读数。$n$ 和 $n$(苯)分别为待测溶液和苯的折光指数[15,16]。

光散射法可测定的分子量范围为 $10^4$ 至 $10^7$。不过，当分子量比较低时，由于灰尘和杂质的干扰，测量的可靠程度较差；当分子量比较高时，作图的误差增大，测定的精确度也会降低。一次测定可以同时得到重均分子量 $\overline{M}_w$，均方半径 $\overline{S^2}$ 和第二维利系数 $A_2$。因此，这一方法在高分子溶液性质及有关高分子的结构与形态研究中占有重要地位。

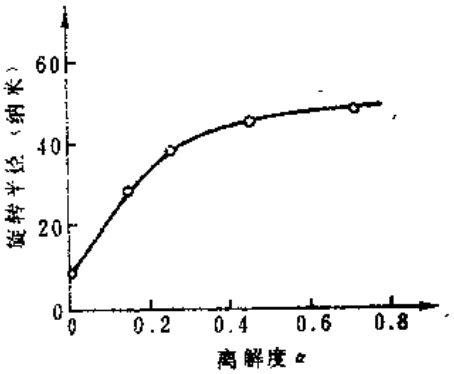



图 4-17 聚甲基丙烯酸的旋转半径与离解度的关系

为研究高分子电解质在溶液中的形态，光散射法也是一种有力的工具。在高分子电解质溶液中，随着抗衡离子的流出，高分子离子的有效电荷将增加。由于同种电荷间的相互排斥，导致链的构象趋向于伸展状态。为了确定高分子离子的伸展程度，可借助于光散射法测定链的均方根旋转半径。例如图 4-17 是用光散射法测得的聚甲基丙烯酸的旋转半径与离解度的关系。实验表明，离解度随聚甲基丙烯酸浓度的降低而增加，旋转半径也随之增加。

### 4.2.6 小角激光光散射(LALLS)[15-19]

上节介绍的光散射法，是一种重要的测定高聚物分子量的绝对方法，与其它方法相比具有很多优越性。但是，用汞灯做光源的经典散射光度计，由于入射光的会聚性比较差，光强较弱，散射体积与散射池的体积都比较大，因而溶液的用量较多。对于溶液的除尘要求很高，且在测定中无法检验溶液除尘的效果。又由于普通光的单色性和准直性比较差，不能在较小的角度下测定。通常商品仪器可测定的散射角最低只能到20°～30°，使Zimm图中的散射角外推值有一定的任意性，测定精度不够理想。而且测定工作比较麻烦费时，以致这一方法的广泛应用受到了限制。自 70 年代初期 Kaye 等报告了用氦氖激光作为入射光源，在很小的散射角测定散射光的工作后，经典的散射光度计的几项缺点都得到了改进，使光散射法成为快速的高聚物分子量测定方法，得到了新的发展。此法称为小角激光光散射(Low Angle Laser Light Scattering)。

小角激光光散射法测定高聚物分子量的基本原理与经典光散射法相同，只是在光源、仪器设计及数据处理方面有几项重要改进。仪器的光路简图如图 4-18 所示。散射池由两块很

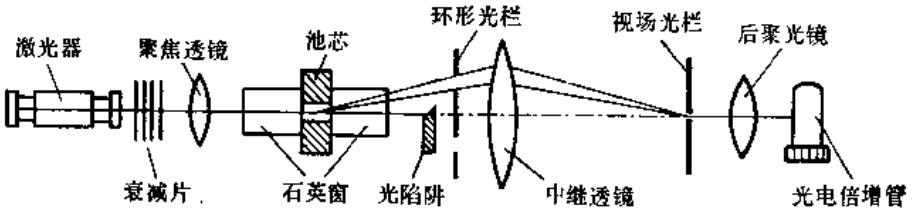



图 4-18 小角激光散射光度计光路简图

厚的石英窗以及夹于其间的池芯构成，池芯中间有一水平方向的圆孔，此孔与石英窗之间的空间即是散射池。池的上部与下部各有一毛细孔，以供灌注待测溶剂与溶液之用。由氦氖激光器所发出的激光经聚焦透镜会聚，在散射池中形成微小光斑，透过的光被光陷井吸收。池中心所产生的散射光向各个方向发射。散射光的收集方法与图 4-16 所示仪器不同。不是采用直线狭缝切割，而是用环形光栏收集。环形光栏是有一定宽度的圆形狭缝，此圆的平面与入射光方向垂直，而入射光的延长线通过其圆心。狭缝的宽度可使散射角为 $\theta_1$ 及 $\theta_2$ 之间的散射光通过，而且是全部通过。若用直形狭缝，只可能允许符合某一散射角要求的部分散射光通过。这样，前者所收集到的散射光的总能量要远远大于后者。这是仪器设计中的重要改进，可使测量的灵敏度大大提高。然后，从环形光栏中穿过的散射光通过中继透镜，在视场光栏孔内形成细小光斑。被后聚光镜投射到光电倍增管的阴极上形成光电流，再被测量系统放大和测量。因入射光与散射光的强度相差很大，测定入射光时必须使用衰减片将光强减小一定倍数。

图 4-19 是中国科学院化学研究所与四平市光学仪器厂联合研制的JS-1A型小角激光散射光度计的外观图。

为了求得试样的分子量，需测定溶液与溶剂的端利因子 $R_\theta$，其定义如式 (4-34) 所示。不过，这里仪器所收集的是前向散射锥面的散射光。用立体角表示比较恰当。因此，端利因子的定义作相应的改变：$R_\theta$ 是在散射角为 $\theta$ 时所测定的单位散射体积与单位入射光辐照度的散射光辐射强度 $J_\theta$，表达式为

$$R_\theta = J_\theta / I_0 V \tag{4-50}$$

式中 $I_0$ 为入射光的辐照强度，$V$ 为散射体积。由于实验所测定的讯号一般都不是辐射强度，而是光电倍增管中光阴极上所接收的辐射功率，所以式（4-50）可改写成

$$R_\theta = \frac{P_\theta/\sigma}{(P_0/A_0)V} = \frac{P_\theta}{P_0\sigma l} \tag{4-51}$$

$\sigma$ 为散射立体角，其值由环形光栏的半径及其离池心的距离决定。$\sigma$ 与 $\theta$ 的关系为：$\sigma = 2\pi(1-\cos\theta)$。$P_0$ 与 $P_\theta$ 分别为入射光及散射光的辐射功率，$A_0$ 为散射体积的横截面积，$l$ 为散射体积在入射光方向上的长度，$V = A_0 l$。

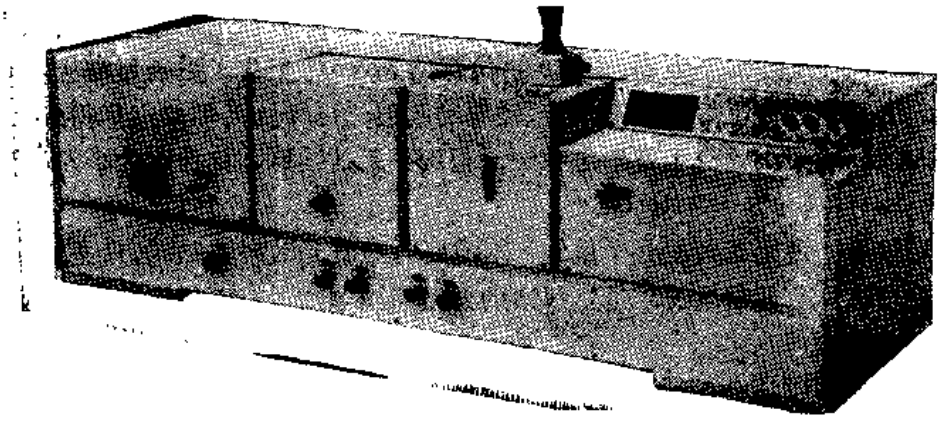


图 4-19　JS-1A 型小角激光散射光度计

如果光不被介质吸收，入射光经过池的光强损失忽略不计。设 $G_0$ 与 $G_\theta$ 分别为静电计上与入射光及散射光相应的读数，$G_0 \propto P_0$，$G_\theta \propto P_\theta$，$D_0$ 为衰减片的透光倍率，则式(4-51可写成

$$R_\theta = \frac{1}{\sigma l D_0}\frac{G_\theta}{G_0} \tag{4-52}$$

$\sigma l D_0$ 为仪器常数，$\sigma$ 和 $l$ 与测定体系有关，是介质折光指数的函数。若已知 $\sigma l D_0$，则测定 $G_0$ 与 $G_\theta$，就可由式（4-52）计算 $R_\theta$。为求溶质的分子量，需要用剩余端利因子 $\Delta R_\theta$。

$$\Delta R_\theta = R_\theta\text{（溶液）} - R_\theta\text{（溶剂）}$$

考虑到在小角度下，散射光的角度依赖性很小，$\Delta R_\theta \simeq \Delta R_0$。由式（4-43），令 $\theta = 0$，（式中的 $R_\theta$ 与这里的 $\Delta R_\theta$ 同义）。那么，我们有

$$\frac{K'C}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2C \tag{4-53}$$

$$K' = \frac{2\pi^2 n^2 (\partial n/\partial C)^2}{\lambda^4 \widetilde{N}}(1+\cos^2\theta) \tag{4-54}$$

式中符号与式（4-43）同。当 $\theta$ 很小时，$\cos\theta$ 值对角度的依赖性很小。因此，数据处理不须对角度外推，只须在不同浓度下测定 $\Delta R_\theta$，以 $K'C/\Delta R_\theta$ 对浓度 $C$ 作图，其截距即为 $1/M$，斜率为第二维利系数 $A_2$ 的二倍。与前节相同，这里所得到的分子量也是重均分子量。显然，与经典光散射法相比，这一方法的实验与数据处理工作都大为简化。

关于仪器常数的标定，考虑到仪器背景主要与池体的散射有关，其它杂散光进入视场光栏的可能性较小，所以式（4-52）可写成

$$R_\theta = \frac{1}{\sigma l D_0}\left(\frac{G_\theta}{G_0} - \delta\right) \tag{4-55}$$

式中 $\delta$ 为与背景有关的参数。设 $\sigma_0$ 与 $l_0$ 为在空气中的散射立体角及散射体积在入射光方向上的长度，$n$ 为待测介质的折光指数，则可以证明存在如下关系

$$\sigma = \sigma_0 / n^2$$

$$l = n l_0$$

以此二式代入式（4-55），并令 $\phi = 1/(\sigma_0 l_0 D_0)$，则得

$$R_\theta / n = \phi\left(\frac{G_\theta}{G_0} - \delta\right) \tag{4-56}$$

式中 $\phi$ 为仪器常数，若所用衰减片固定，则 $\phi$ 中所包含的因子均与测定体系无关。这样，可测定若干 $R_\theta$ 与 $n$ 值已知的纯溶剂的 $G_\theta/G_0$ 值，以 $R_\theta/n$ 对 $G_\theta/G_0$ 作图，应得一直线，其斜率为 $\phi$，截距为 $\delta\phi$。有了 $\phi$ 与 $\delta$ 之值，即可根据式(4-56) 由待测体系的 $G_\theta/G_0$ 值计算 $R_\theta$。

**表 4-3 几种溶剂的物理常数**

| 溶剂 | 环己烷 | 甲苯 | 苯 | 氯仿 | 四氯化碳 | 甲醇 | 水 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R_\theta^{21°C} \times 10^6$ | 5.13 | 14.02 | 12.63 | 6.77 | 5.97 | 2.80 | 0.90 |
| $n_{633}^{23\ °C}$ | 1.4254 | 1.4921 | 1.4971 | 1.4414 | 1.4582 | 1.3274 | 1.3324 |
| $P^{20°C}$ | 0.77855 | 0.8669 | 0.8790 | 1.4892 | 1.5940 | 0.7913 | 0.9982 |

因为溶液很稀，假定溶液的折光指数等于溶剂的折光指数 $n$，对两者来说，入射光讯号都为 $G_\theta$。以 $G_\theta$ 与 $G_\theta^0$ 分别表示溶液与溶剂的散射光讯号，则剩余端利因子为

$$\Delta R_\theta = \phi n (G_\theta - G_\theta^0)/G_0 \tag{4-57}$$

至此，已介绍了小角激光光散射的实验与数据处理方法。与经典光散射法相比，此法有如下几个显著的优点：

(1) 由于激光光源的能量集中，光束细，强度高，使散射体积和散射池体积都大大缩小。这不仅可节省样品，而且灰尘对讯号的干扰程度也明显减小，测定精度提高。

(2) 由于光束的高度单色性与准直性，使测定可以在很小的角度（2°至7°）下进行，避免了对角度外推时所引进的误差。

(3) 由于在小角度下散射光的角度依赖性很小，因此数据处理时无须对角度外推。只须在固定角度下测定不同浓度溶液的端利因子，就可求得试样的重均分子量与第二维利系数。实验与数据处理都简便，省力省时。

总的效果是，这一技术使重均分子量的测定精度大大提高一步，数据的偏差减小到5%以内。测量范围扩大，下限最低可达 $5\times10^3$，上限可至 $10^7$ 克/摩尔。因此，我们可以说，小角激光光散射法是当前测定高聚物分子量的绝对方法中一项令人鼓舞的新技术。

### 4.2.7 超速离心沉降[14]

超速离心沉降是目前测定高聚物分子量的较复杂的方法，这一方法用来研究紧密的蛋白质分子较之用来研究无规线团形态的聚合物分子更为方便。然而，近年来理论和实验的发展，使这一技术愈来愈多地用于聚合物的研究工作。

密度为 $\rho_2$ 的溶质粒子在离心力场的作用下，在密度为 $\rho_1$ 的溶剂中移动。当 $\rho_2 > \rho_1$ 时，粒子将沿着离心力场的方向而沉降；若 $\rho_2 < \rho_1$，粒子将浮向旋转中心。当其它条件固定时，沉降（或浮起）的速度与粒子的质量和形状以及溶液的粘度有关。因此，在理论上，所有这些量都可以通过沉降速度进行测定。

沉降作用与由布朗运动所引起的扩散作用相反。沉降作用导致浓度差的产生和增大，而扩散则是由浓度差所引起的反向作用，它导致浓度差的减小和消失。当离心力场较弱时，沉降速度可以与扩散速度相等，形成沉降平衡。在给定的条件下，此时体系中的浓度分布取决于溶质的分子量及分子量分布，因此可以利用溶液的沉降平衡性质测定溶质的分子量及分子量分布。

超速离心机的核心部件是一个由硬铝合金或钛合金制成的转子，在真空室中高速转动。所测定的溶液置于转子边缘的离心池中。池上装有石英或兰宝石制的窗，以便用折光指数或光吸收的方法测定各个部位的溶液浓度。转子由电动机通过齿轮组驱动，转速可以调节。

实验中对溶剂的要求是，密度与聚合物有差别（以便沉降），折光指数也要有差别（以便测定）。避免用混合溶剂，并希望溶剂的粘度要小一些。测量一般用 Schlieren 光学系统。所得的数据用照相法记录在底板上。所记录的是溶液的折光指数 $n$ 对子池中观测点至旋转中心的距离 $r$ 的微分分布函数——即 $dn/dr$ 对 $r$ 的曲线。通过折光指数增量 $dn/dC$（$C$是溶液的浓度），可把上图转变成 $dC/dr$ 对 $r$ 的图，见图 4-20 所示。$dC/dr$ 与 $r$ 的关系称为浓度微分分布函数，或称浓度梯度函数，是计算溶质分子量和分子量分布的依据。

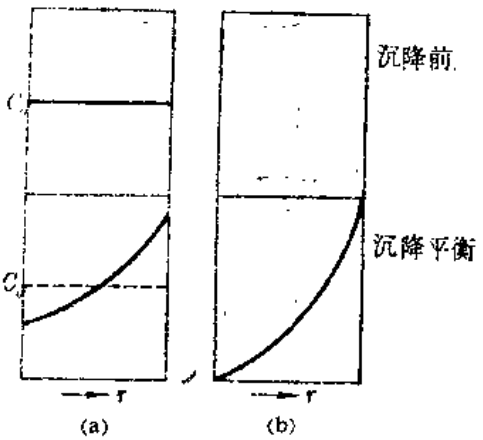


图 4-20　沉降平衡示意图
(a)$C$ 对 $r$ 作图；(b)$dC/dr$对 $r$ 作图

下面就沉降平衡法和沉降速度法作简要的介绍。

*沉降平衡法*　当使用较低的转速时（每秒 300 转左右，所产生的离心力场约一万倍于地球引力），溶液中高分子会逐渐沉降下来。随着沉降过程的进行，溶液产生了浓度梯度，因此扩散作用也随之发生。当沉降速度与扩散速度相等时，体系达到热力学平衡状态，即离心池中每一点的浓度不再随时间而变，$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_r=0$。此时，高分子溶液在离心池中的浓度梯度为

$$\frac{dC}{dr}=\frac{M(1-\bar{v}\rho)\omega^2 r}{RT}C \tag{4-58}$$

积分上式，得

$$M=\frac{2RT\ln(C_2/C_1)}{(1-\bar{v}\rho)\omega^2(r_2^2-r_1^2)} \tag{4-59}$$

式中 $C_1$ 和 $C_2$ 分别是池中 $r_1$ 和 $r_2$ 处的浓度，$\bar{v}$ 是高分子的偏微比容，$\rho$ 是溶液的密度，$\omega$ 是旋转角速度。测定 $C$ 和 $r$ 的关系，即可由上式算出试样的分子量 $M$。假若试样是多分散的，可以证明，由式（4-59）求得的是重均分子量 $\overline{M}_w$。如果根据折光指数增量进行数据处理，则得到的将是 $z$ 均分子量 $\overline{M}_z$。假定 $\tilde{n}$ 为溶液和溶剂的折光指数之差，则

$$\overline{M}_z=\frac{RT}{(1-\bar{v}\rho)\omega^2}\cdot\frac{\left(\frac{1}{r}\frac{d\tilde{n}}{dr}\right)_2-\left(\frac{1}{r}\frac{d\tilde{n}}{dr}\right)_1}{\tilde{n}_2-\tilde{n}_1} \tag{4-60}$$

如果实验所用的不是理想溶液，则按上述各式计算得到的不是真实的分子量。而是表观分子量。若温度接近 $\theta$ 温度，表观分子量是浓度的线性函数，斜率主要依赖于第二维利系数。因此，必须将表观分子量对浓度外推，才能求得真实的分子量。此法是测定分子量的绝对方法，所测定的分子量范围是 $10^4$—$10^6$。其最大缺点是平衡的到达很慢，一般需 1 至 2 星期。

在密度梯度场中的平衡沉降，是另一种研究方法。选择密度不同的两种溶剂组成混合溶剂。在较低的离心力场中，使之相互沉降以产生密度梯度。而溶质分子将停留在与其密度相等的溶剂中，形成一个带，根据带的位置可求分子量。此法最主要的特点是灵敏度高，可以区分被溶剂化的溶质的微小密度差，因而此法可用于研究共聚物的组成分布。

*沉降速度法* 在沉降速度实验中，角速度选择得很高，每分钟约 7 万转，离心力场相当于重力场的 35 万倍。此时溶质在溶液中的扩散作用远远小于沉降作用。可利用沉降速度来测定溶质的分子量和分子量分布。

溶质在沉降过程中，受着离心力和溶剂摩擦阻力的双重作用。当两种力平衡时，溶质的沉降速度($dr/dt$)满足下式

$$M(1-\bar{v}\rho)\,\omega^2 r = f\frac{dr}{dt} \tag{4-61}$$

式中 $t$ 为沉降时间，$f$ 是摩擦系数。对于直径为 $d$ 的刚性球，在粘度为 $\eta$ 的介质中移动时，由 Stokes 定律，$f=3\pi\eta d$。但是，对于无规线团形的聚合物，$f$ 的计算很困难，其值与高分子的形状、大小、溶剂的粘度以及高分子与溶剂间的相互作用能有关。当溶液浓度为无限稀时，沉降和扩散中的摩擦系数相等，则 $f$ 与扩散系数 $D$ 的关系如下

$$f=\frac{RT}{D} \tag{4-62}$$

现在，定义沉降速度与离心力场之比为沉降常数，以 $S$ 表示。

$$S=\frac{1}{\omega^2\rho}\frac{\mathrm{d}r}{dt} \tag{4-63}$$

$S$ 的物理意义是单位离心力场中的沉降速度，将以上三式合并得

$$M=\frac{SRT}{D(1-\bar{v}\rho)} \tag{4-64}$$

这样，欲测分子量 $M$，只需测定沉降系数 $S$ 和扩散系数 $D$ 即可。

图 4-21 表明了沉降过程的三个阶段。当时间为 $t_0$ 时，沉降尚未开始，池中浓度均一，

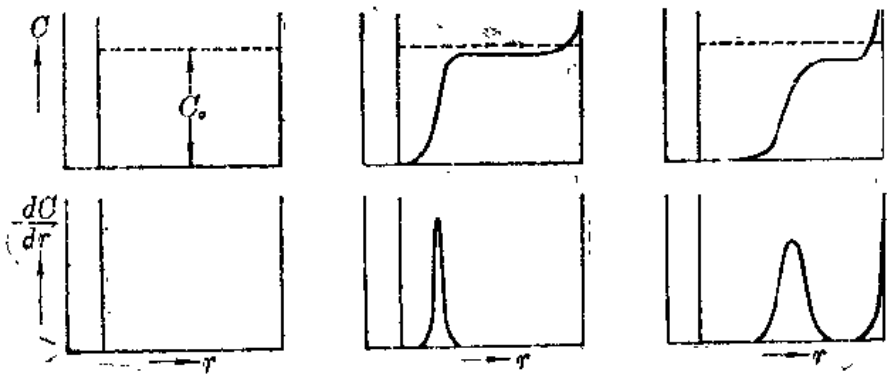



图 4-21 沉降过程的图解表示

$dC/dr=0$。然后开始沉降，在时间为 $t_1$ 时，在池的弯月面处形成一层纯溶剂，在池底沉落一层溶质分子。由于反向扩散作用，溶剂和溶液之间的界限并不很分明，得到一个 $C$ 对 $r$ 的连续函数（图 4-21 中的上一行）。经取微分即得浓度梯度曲线（图 4-21 中的下一行）。沉降速度即是根据浓度梯度曲线的峰的移动速度来确定的。假定式(4-63)中的 $S$ 与 $t$ 和 $r$ 都无关，积分得

$$S=\frac{\ln(r_2/r_1)}{\omega^2(t_2-t_1)}$$

式中 $r_1$ 和 $r_2$ 是时间 $t_1$ 和 $t_2$ 时峰的位置。测得 $r$ 和 $t$ 的关系，即可求 $S$ 值。

扩散系数可根据高分子溶液的扩散实验测定。必须注意 $S$ 和 $D$ 都有明显的浓度依赖性，故需采用无限稀释时的外推值。由式（4-64）所计算的分子量包含着 $S$ 和 $D$ 的分别平均值，因此这种分子量是更为复杂的平均值。理论上，可以由此法测定各种平均分子量。

在沉降过程中，随着浓度梯度峰的位置的移动，其宽度也逐渐增大。这是由于扩散效应和分子量的多分散性所致，因此沉降速度实验也可用于测定聚合物的分子量分布。为此，必须消除由于扩散所引起的峰的加宽效应。由 $dC/dr$ 对 $r$ 的图求出 $dC/dS$ 对 $S$ 的图，即沉降常数的重量微分分布函数 $W(S)$，再利用经验关系式

$$S=K_sM^a s$$

把沉降常数分布函数 $W(S)$ 转换成分子量分布函数 $W(M)$。

此法是测定分子量和分子量分布的相对方法。测定范围是 $10^4$—$10^7$。

### 4.2.8 粘度[20-25]

在聚合物的分子量测定方法中，粘度法是目前最常用的方法。溶液的粘度一方面与聚合物的分子量有关，却也同时决定于聚合物分子的结构、形态和在溶剂中的扩张程度。因此，粘度法用于测定分子量只是一种相对方法。必须在确定的条件下，事先订定粘度与分子量的关系，才能根据这种关系由溶液的粘度计算聚合物的分子量。粘度法突出的优点是：仪器设备简单，操作便利，测定和数据处理周期短，又有相当好的实验精确度。而且，粘度法若与其它方法相配合，还可以研究高分子在溶液中的尺寸、形态以及高分子与溶剂分子之间的相互作用能等重要特性。因此，可以说粘度法是聚合物结构鉴定中的很有价值的方法。

*粘度的定义*　液体流动时，可以设想有无数个流动的液层。由于液体分子间内摩擦的存在，各液层的流速不同。图 4-22 是液体流动的示意图。设两液层的面积都为 $A$，相距 $ds$，两者的流速之差为 $dv$，令 $\xi=dv/ds$，称为流速梯度（或切变速度）。当内摩擦力与驱动液体流动的外加切应力相等时，即建立平稳的流动，称为层流。此时，液体对流动的阻力 $F$ 与液层面积 $A$ 以及流速梯度成正比，即

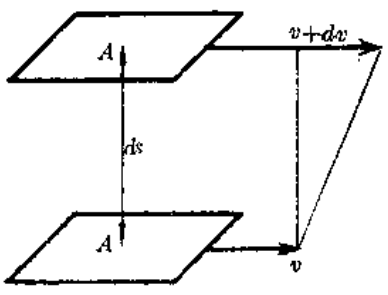


图 4-22　液体的流动

$$F=\eta A\xi$$

若用 $\sigma$ 表示单位面积液体的粘滞阻力，$\sigma=F/A$，$\sigma$ 是一种剪切应力。上式可改写成

$$\sigma=\eta\xi$$

这就是牛顿粘度定律的表示式。式中 $\eta$ 为比例常数，其数值相当于流速梯度为 1 秒$^{-1}$、面积

为1厘米$^2$时两层液体间的内摩擦力，称为液体的粘度，它的因次是达因秒厘米$^{-2}$或克秒$^{-1}$厘米$^{-1}$，单位用泊（或厘泊）表示。

粘度不随剪切力和剪切速率而改变的液体称为牛顿流体。低分子液体或高分子稀溶液都属于牛顿流体。纯液体的粘度只决定于液体本身的性质和温度。如上所定义的粘度称为绝对粘度。

在高分子溶液中，我们所感兴趣的不是液体的绝对粘度，而是当高分子进入溶液后所引起的液体粘度的变化。对于这种变化的量度，一般采用如下几种参数。

粘度比（相对粘度）用$\eta_r$表示。若纯溶剂的粘度为$\eta_0$，同温度下溶液的粘度为$\eta$，则

$$\eta_r=\eta/\eta_0$$

粘度比是一个无因次的量。对于低切变速度下的高分子溶液，其值一般大于1。显然$\eta_r$将随着溶液浓度的增加而增加。

粘度相对增量（增比粘度）用$\eta_{sp}$表示。是相对于溶剂来说，溶液粘度增加的分数，

$$\eta_{sp}=\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}=\eta_r-1$$

粘度相对增量也是无因次的量。

粘数（比浓粘度）对于高分子溶液，粘度相对增量往往随溶液浓度的增加而增大，因此常用其与浓度之比来表征溶液的粘度，称为粘数，即

$$\frac{\eta_{sp}}{C}=\frac{\eta_r-1}{C}$$

它表示当溶液浓度为$C$时，单位浓度对粘度相对增量的贡献。实验证明，其数值亦随浓度的变化而变化。粘数的因次是浓度的倒数，一般用厘米$^3$/克表示。

对数粘数（比浓对数粘度）其定义是粘度比的自然对数与浓度之比，即

$$\frac{\ln\eta_r}{C}=\frac{\ln(1+\eta_{sp})}{C}$$

其值也是浓度的函数，因次与粘数相同。

极限粘数（特性粘数）因为粘数$\eta_{sp}/C$和对数粘数$\ln\eta_r/C$均随溶液浓度而改变，故以其在无限稀释时的外推值作为溶液粘度的量度，用[$\eta$]表示这种外推值，即

$$[\eta]=\lim_{C\to 0}\frac{\eta_{sp}}{C}=\lim_{C\to 0}\frac{\ln\eta_r}{C} \tag{4-65}$$

[$\eta$]称为极限粘数，又称特性粘数，其值与浓度无关，其因次亦是浓度的倒数。

实验证明，当聚合物、溶剂和温度确定以后，[$\eta$]的数值仅由试样的分子量$M$决定。由经验可知，[$\eta$]与$M$的关系如下式所示

$$[\eta]=KM^a \tag{4-66}$$

上式称为Mark-Houwink方程式。在一定的分子量范围内，$K$和$a$是与分子量无关的常数。这样，只要知道$K$和$a$值，即可根据所测得的[$\eta$]值计算试样的分子量。

对于多分散的试样，粘度法所测得的分子量也是一种统计平均值。称为粘均分子量，用$\overline{M}_\eta$表示，根据式（4-65）和（4-66）可写成

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{C\to 0}=K\overline{M}_\eta^a$$

或

$$(\eta_{sp})_{C\to 0}=KC\overline{M}_\eta^a$$

而 $$(\eta_{sp})_{c\to 0}=K\sum_i C_iM_i^a=KC\sum_i\frac{C_i}{\Sigma_iC}M_i^a=KC\sum W_iM^a$$

比较以上二式，知

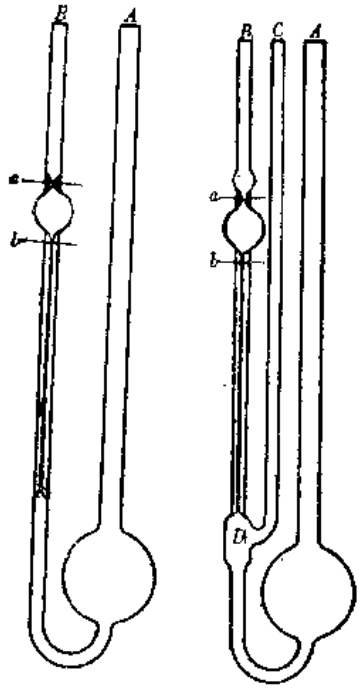
$$\overline{M}_\eta^a=\sum_i W_iM^a$$

所以 $$\overline{M}_\eta=[\Sigma_iW_iM_i^a]^{1/a}=\left[\frac{\Sigma_in_iM_i^{1+a}}{\Sigma_in_iM_i}\right]^{1/a}$$

由此可见，$\overline{M}_\eta$ 之值不仅与试样的分子量分布有关，而且还与 $a$ 值有关。在第 4.1.1 节已经证明过 $\overline{M}_w\geqslant\overline{M}_\eta>\overline{M}_n$。

*粘度的测定* 通常用以测定液体粘度的方法，主要分为三类：(1) 液体在毛细管里的流出速度；(2) 圆球在液体中落下的速度；(3) 液体在同轴圆柱体间对转动的阻碍。其相应的仪器分别称为毛细管粘度计、落球式粘度计和旋转式粘度计。在测定高分子的极限粘数时，以毛细管粘度计最为方便。

常用的毛细管粘度计有两种，见图 4-23 所示。左边的一种由两个支管组成，称为 Ostwald 型，简称奥氏粘度计；右边的一种由三个支管组成，称为 Ubbelohde 型，简称乌氏粘度计。粘度计具有一根内径为 $R$，长度为 $l$ 的毛细管，毛细管上端有一个体积为 $V$ 的小球，小球上下有刻线 $a$ 和 $b$。待测液体自 $A$ 管加入，经 $B$ 管将液体吸至 $a$ 线以上，使 $B$ 管通大气，任其自然流下，记录液面流经 $a$ 及 $b$ 线的时间 $t$。这样外加的力就是高度为 $h$ 的液体自身的重力，用 $P$ 表示。假定液体流动时没有湍流发生，即外加力 $P$ 全部用以克服液体对流动的粘滞阻力。则根据牛顿粘度定律可导出如下关系



两支管（奥氏）　　三支管（乌氏）

图 4-23 毛细管粘度计

$$\eta=\frac{\pi PR^4t}{8lV}\tag{4-67}$$

上式称为泊肃叶 (Poiseuille) 定律。

在粘度计的设计中如果考虑不周，外加力除了用以驱动液体流动以外，同时也可使液体得到动能。这部分能量的消耗，须予改正。尤其当流速比较大时，动能改正往往是毛细管粘度计使用中的主要改正。经改正后的式(4-67)变成

$$\eta=\frac{\pi PR^4t}{8lV}-m\frac{\rho V}{8\pi lt}\tag{4-68}$$

$\rho$ 是液体的密度。$m$ 是一个与仪器的几何形状有关的常数，其值接近于 1。等号右边的第二项就是动能改正项。显然，$P=\rho gh$，$g$ 为重力加速度。不过，在流动中，液柱高度是不断变化的。所以 $h$ 是一个平均值，叫做等效平均液柱高。这样式 (4-68) 可改写成

$$\eta=\frac{\pi ghR^4\rho t}{8lV}-m\frac{\rho V}{8\pi lt}$$

为简化上式，令

$$A=\frac{\pi ghR^4}{8lV},\quad B=\frac{mV}{8\pi l}$$

那么

$$\frac{\eta}{\rho}=At-\frac{B}{t} \tag{4-69}$$

$A$、$B$是仪器常数，其值与液体的浓度和粘度无关。$\eta/\rho$叫做运动粘度（或比密粘度），其单位是沲(Stokes)，1沲＝1厘米$^2$秒$^{-1}$。而$\eta$称为动力粘度，单位是泊。

实验方法是在恒温条件下，用同一只粘度计测定几种不同浓度的溶液和纯溶剂的流出时间。假定$t$和$t_0$分别为溶液和溶剂的流出时间，$\rho$和$\rho_0$分别为二者的密度。由式(4-69)可知溶液的粘度比为

$$\eta_r=\frac{\rho(At-B/t)}{\rho_0(At_0-B/t_0)} \tag{4-70}$$

计算$\eta_r$，必须已知仪器常数$A$和$B$。$A$和$B$固然可以求，但毕竟较为麻烦。所以为了简化计算，在设计粘度计时，通过调节仪器的几何形状，使动能改正项$B/t$尽可能地小一些，以求与第一项$At$相比可以忽略不计。又因溶液浓度很稀，溶液与溶剂的密度差很小，即$\rho\approx\rho_0$。这样，式（4-70）即简化成

$$\eta_r=\frac{t}{t_0}$$

自然，

$$\eta_{sp}=\eta_r-1=\frac{t-t_0}{t_0}$$

这样，由纯溶剂的流出时间$t_0$和各种浓度的溶液的流出时间$t$，求出各种浓度的$\eta_r$，$\eta_{sp}$，$\eta_{sp}/C$和$\ln\eta_r/C$之值，以$\eta_{sp}/C$和$\ln\eta_r/C$分别为纵坐标，$C$为横坐标作图，得两条直线。分别外推至$C=0$处，其截距就是极限粘数$[\eta]$。图4-24是示意图。

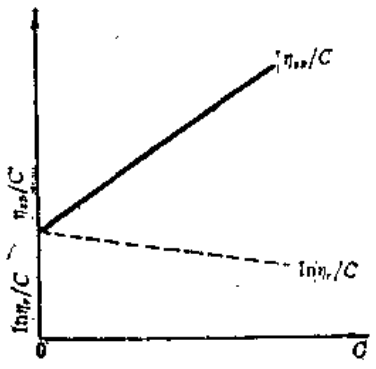


图4-24　$\eta_{sp}/C$和$\ln\eta_r/C$对作图

在粘度测定中所用的不同浓度的溶液一般是采用稀释法配制的。即第一次测定用少量的浓度较大的溶液，然后依次将一定量的溶剂加入粘度计中，以配制不同浓度的溶液。这样可以减少洗粘度计的次数。但是，这就要求粘度计的仪器常数$A$和$B$不能因溶液总量的变化而变化。在这一方面，图4-23所示的两种粘度计的性能是不相同的。在奥氏粘度计中，液柱高$h$与大球中的液面高度有关，如溶液量改变，$h$和仪器常数$A$必定随之改变，因此，每次测定所用液体的体积必须固定。面对于乌氏粘度计，则不受这个限制。当液体自$A$管的大球吸至$B$管时，$C$管是关闭的，然后开启$C$管，$D$球与大气相通，毛细管下端的液面下降。在毛细管内流下的液体，形成一个气承悬液柱，出毛细管下端时，将沿管壁流下。这样可以避免出口处产生湍流的可能，而且$h$同$A$管内液面的高低无关，因此在测定中仪器常数$A$值不变。在稀释法测定极限粘数的实验中，这种粘度计特别方便。

此外，高分子在溶液中的形态和尺寸要受到切变速度$\xi$的影响，使分子沿流动方向取向及变形，因而导致其粘度发生变化。分子量愈大、分子链愈柔顺、其粘度受切变速度的影响愈大。而且，这种切变速度的依赖性不会由于将浓度外推至零而消失。为了消除切变速度的影响，必须在不同的$\xi$值下测定极限粘数，求出$\xi=0$时的外推值，称为零切极限

粘数。只有这种零切极限粘数，才是式（4-66）中计算分子量所需要的[η]。

溶液粘度的浓度依赖性　表达溶液粘度的浓度依赖性的方程式很多，但都是从经验得出的，用得最多的也是最原始的公式是

$$\frac{\eta_{sp}}{C}=\frac{[\eta]}{1-k[\eta]C} \tag{4-71}$$

式中 $k$ 是一个与浓度无关的常数。此式可改写成

$$\frac{\eta_{sp}}{C}=[\eta]+k[\eta]\eta_{sp} \tag{4-72}$$

上式称为 Schulz-Blaschke 方程式。当 $k[\eta]C\ll 1$ 时，可以利用一个级数展开式

$$(1-k[\eta]C)^{-1}=1+k[\eta]C+\cdots$$

略去高次项，代入式（4-71），即得 Huggins 方程式，

$$\frac{\eta_{sp}}{C}=[\eta]+k[\eta]^2C \tag{4-73}$$

上式是一个线性方程，大多数聚合物在较稀的浓度范围内的溶液粘度与浓度的关系都符合上式。

若 $\eta_{sp}<1$，$\ln\eta_r$ 可按 Taylor 级数展开，即

$$\ln\eta_r=\ln(1+\eta_{sp})=\eta_{sp}-\frac{\eta_{sp}^2}{2}+\frac{\eta_{sp}^3}{3}\cdots$$

将式（4-73）代入上式，略去高次项，得

$$\frac{\ln\eta_r}{C}=[\eta]+\left(k-\frac{1}{2}\right)[\eta]^2C+\left(\frac{1}{3}-k\right)[\eta]^3C^2+\cdots$$

上式包括下列三种情况：

(2) 若 $k=\frac{1}{3}$，且令 $\beta=\frac{1}{2}-k$，则上式可改写成

$$\frac{\ln\eta_r}{C}=[\eta]-\beta[\eta]^2C \tag{4-74}$$

此式称为 Kraemer 方程式，它也是一个线性方程。$\ln\eta_r/C$ 对 $C$ 作图斜率为负值，$k+\beta=1/2$。用 $\ln\eta_r/C$ 对 $C$ 的图外推和用 $\eta_{sp}/C$ 对 $C$ 的图外推可得到共同的截距[η]，如图 4-24所示。

(2) 若 $k>1/3$，$\ln\eta_r/C$ 对 $C$ 的图不呈线性，当浓度较高时，曲线将向下弯曲。曲线切线的斜率 $\beta>1/2-k$，即 $k+\beta>1/2$，此切线与 $\eta_{sp}/C$-$C$ 线在 $C>0$ 处相交，两者的截距不相等，式（4-74）的截距将大于式（4-73）的截距，见图4-25中的(a)图。图 4-25 中实线

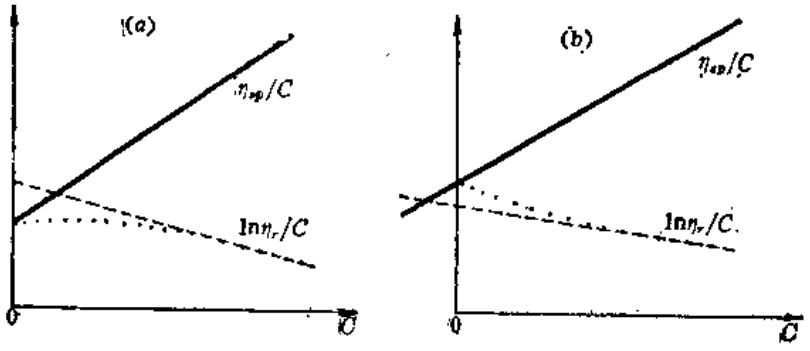



图 4-25　不同 $k$ 值的 $\eta_{sp}/C$ 和 $\ln\eta_r/C$ 的浓度依赖性

(a)$k>1/3$，$k+\beta>1/2$；(b)$k<1/3$，$k+\beta<1/2$

是 $\eta_{sp}/C$-$C$ 曲线，点线是 $\ln\eta_r/C$-$C$ 曲线，而虚线是浓度不太稀时 $\ln\eta_r/C$-$C$ 曲线的切线，即实验所得到的 $\ln\eta_r/C$-$C$ 曲线。

(3) $k<1/3$，$\ln\eta_r/C$-$C$ 图也不呈线性，在较高的浓度范围，曲线将向上弯曲。曲线切线的斜率 $\beta<1/2-k$，即 $k+\beta<1/2$，此切线与 $\eta_{sp}/C$-$C$ 线在 $C<0$ 处相交，式 (4-74) 的截距将小于式 (4-73) 的截距。见图 4-25 中的(b)图。

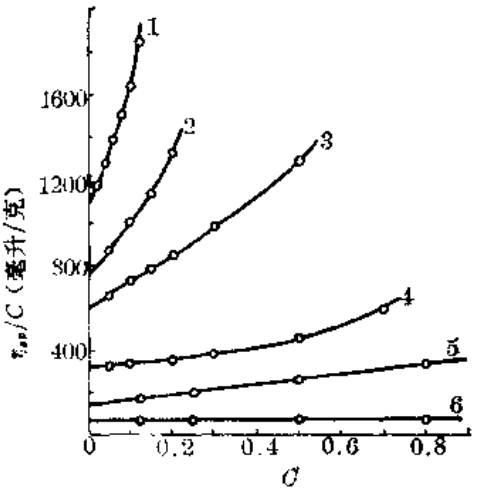
当出现上面 (2) (3) 两种情况时，根据那一个公式求[$\eta$]呢？因为在推导 $\ln\eta_r/C$-[$\eta$] 的关系式时应用了两次近似处理，而推导 $\eta_{sp}/C$-[$\eta$] 关系式时只用了一次近似处理，所以当溶液的浓度不太稀时宁可取式 (4-73) 的截距作为极限粘数。

常数 $k$ 的物理意义尚不太清楚。理论研究指出，对于线团状分子，$k$ 包含流体力学项 $k_H$ 和热力学项 $(3A_2M/[\eta])f(\alpha)$，这里 $f(\alpha)$是扩张因子 $\alpha$ 的函数，$A_2$ 是第二维利系数。

$$k=k_H-\left(\frac{3A_2M}{[\eta]}\right)f(\alpha)$$

$k_H$ 值大约在 0.5—0.7 之间。在 $\theta$ 溶剂中，因为 $A_2=0$，所以 $k=0.5$ 至 0.7；在良溶剂中，$A_2>0$，$k$ 值应小于0.5。实验结果是，$k$ 值在0.25至0.35 之间。而且 $k$ 值将随着分子量的增加而降低，多数实验证明确是如此。

图 4-26 是几种聚合物-溶剂体系的 $\eta_{sp}/C$ 对 $C$ 的图。图中体系 5 和 6，在很宽的浓度范围内都符合式 (4-73) 所表示的关系。而体系1，2，3，4，当浓度比较高时，$\eta_{sp}/C$-$C$ 线向上弯曲。此时可用式 (4-72) 进行数据处理，以 $\eta_{sp}/C$ 对 $\eta_{sp}$ 作图，可得直线，直线的斜率是 $k[\eta]$，其截距即是[$\eta$]。硝酸纤维素在丙酮中即属于这种情况，见图 4-27。




$C\times10^2$（克/毫升）

图4-26 几种高聚物在20°C时的$\eta_{sp}/C$对$C$的图

1——纤维素 $\overline{M}=1,250,000$ 在 $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ 中；
2——聚异丁烯 $\overline{M}=9,500,000$ 在甲苯中；
3——聚异丁烯 $\overline{M}=1,710,000$ 在环己烷中；
4——聚异丁烯 $\overline{M}=2,459,000$ 在甲苯中；
5——聚苯乙烯 $\overline{M}=560,000$ 在甲苯中；
6——聚苯乙烯 $\overline{M}=312,000$ 在丁酮中。

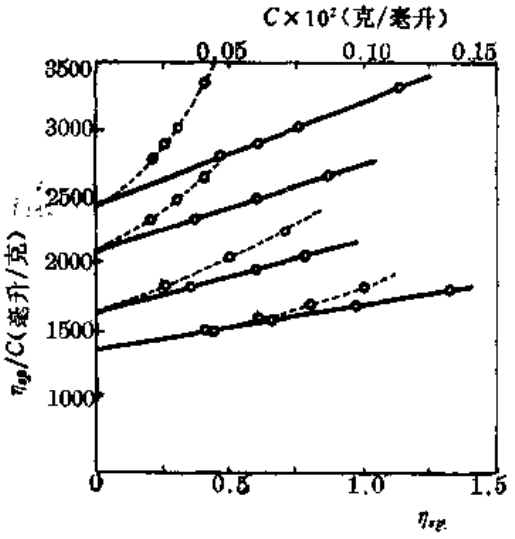



图 4-27 硝酸纤维素在丙酮中的 $\eta_{sp}/C$ 对 $C$ 的图 (---) 和 $\eta_{sp}/C$对$\eta_{sp}$的图 (——)

上述作图求[$\eta$]的方法称为稀释法或外推法，结果较为可靠。但在实际工作中，往往由于试样量少，或要测定大量同品种的试样。为了简化操作，可在一个浓度下测定 $\eta_{sp}$，直

接计算出[η]值，此法俗称“一点法”。一点法常用的计算公式有两个，各自都有一定的假设前提。

其一，由式（4-73）和（4-74），假定$k=1/3$和$k+\beta=1/2$，二式联立可得

$$[\eta]=\frac{[2(\eta_{sp}-\ln\eta_r)]^{\frac{1}{2}}}{C}$$

其二，令$k/\beta=\gamma$，$\gamma$值与分子量无关，则式（4-73）和（4-74）联立可得

$$[\eta]=\frac{\eta_{sp}+\gamma\ln\eta_r}{(1+\gamma)C}$$

以上两个式子是一点法求[η]的计算公式，在使用之前，必须用外推法测出所用体系的$k$和$\beta$值，考察一下是否满足上两式所要求的条件，不可盲目从事。

关于溶液浓度的选择，由前所述，浓度太高是不合适的，因为高浓度时图的线性不好，外推结果不可靠。而且，粘度的理论处理也发生困难。反之，若浓度太稀，溶液的流出时间$t$与溶剂的流出时间$t_0$很接近，$\eta_{sp}$的相对误差比较大，实验精确度很差，因此，恰当的浓度是使$\eta_r$在1.2至2.0之间。应该注意，当试样的分子量较小时，要满足这一条件必须增高浓度，从而使溶液和溶剂的密度差增大，此时，应当作密度校正，见式（4-70）。

[η]-$M$关系式的订定　用粘度法测定聚合物的分子量时用到的Mark-Houwink方程式中的常数$K$和$a$必须通过实验直接进行订定。前已述及，这些常数与高分子的结构、形态以及高分子与溶剂的相互作用、温度等有关，因此，要订定$K$、$a$值，必须首先确定聚合物、溶剂和温度这三个因素，其中任何一个因素改变都会引起$K$、$a$值的改变。

订定的方法是，制备若干个分子量较均一的聚合物样品。然后分别测定每个样品的分子量和极限粘数。分子量可以用任何一种绝对方法进行测定。由式（4-66），两边取对数，得

$$\log[\eta]=\log K+a\log M$$

以各个标样的log[η]对log$M$作图（称为双对数图），应得一直线，直线的斜率是$a$，而截距是log$K$。图4-28是某些聚合物溶剂体系的双对数图。由图可见，聚苯乙烯在环己烷中，34℃时是$\theta$状态，直线的斜率为0.5。对于多数柔性高分子，$a$值在0.5至0.8之间。

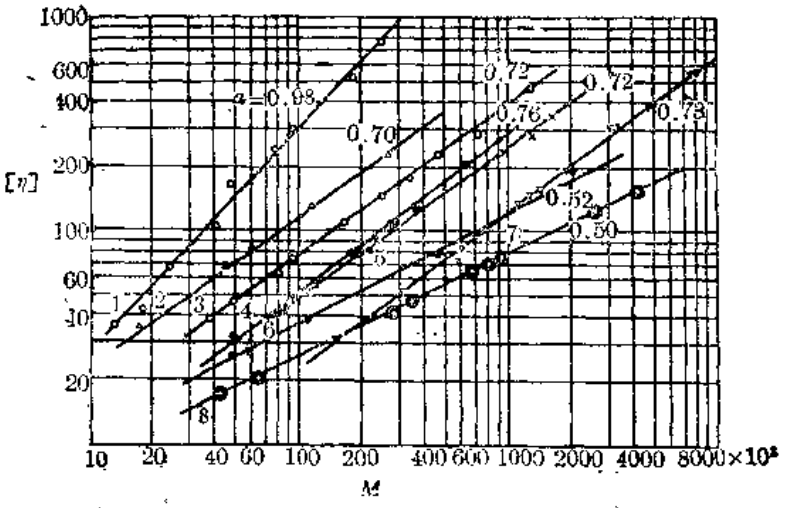



图4-28　各种高聚物的[η]与关系$M$的双对数图

1——硝酸纤维（丙酮20℃）；　2——聚碳酸酯（四氯呋喃20℃）；　3——聚异丁烯（环己烷30℃）；
4——等规聚丙烯（α-氯代萘145℃）；　5——聚苯乙烯（甲苯22℃）；　6——聚异丁烯（苯25℃）；
7——聚甲基丙烯酸甲酯（丙酮20℃）；　8——聚苯乙烯（环己烷34℃）。

高分子在不同的溶剂中，由于扩张程度不同，使其[η]值也不同，彼此相差可达5倍之多。有些生物高分子，在不同的溶剂中可以采取不同的形态，例如聚L-谷氨酸-γ-苄酯在二甲基甲酰胺(DMF)中呈螺旋状，此时$K=2.9\times10^{-7}$，$a=1.70$。而在二氯乙酸(DCA)中却呈无规线团状，$K=2.8\times10^{-3}$，$a=0.87$，见图4-29。这种螺旋形态和无规线团形态之间的相互变迁叫做螺旋-线团转变。对于DMF中的双对数图，当$M$低于$10^4$时，线向上弯曲，$a$值减小。这一结果证明，高分子的粘度行为确实与其在溶液中的形态密切有关。

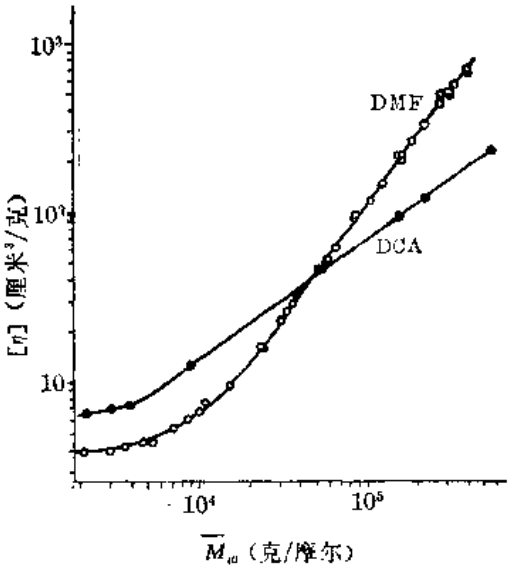



图4-29 聚L-谷氨酸-γ-苄酯在二氯乙酸和二甲基甲酰胺中的[η]-$M$双对数图25°C

除了上述聚合物、溶剂、温度三个主要方面以外，还有几个因素对$K$、$a$值也会产生影响。一个是分子量范围，当分子量太低(例如$M<3\times10^4$)时，由于分子链偏离无规线团构象使[η]-$M$间的关系改变。当分子量太高时，如$M>10^6$，由于粘度和分子量测定中的精确度降低，$K$、$a$值也可能发生变化。

再者，因为不同的方法测得的分子量是不同的统计平均值，导致$K$、$a$值随着测定方法的不同而不同。当然，理论要求，所用样品应是单分散的。假如这样，则各种方法所得的结果都应当一致，问题在于这一点是不容易做到的。因此，试样是否分级和试样的分子量分布对结果也有影响。

表4-4列出了某些聚合物溶剂体系的粘度常数。这些常数在手册中和文献中资料丰富。查表时应当注意，近年来的文献，浓度的量纲一般都采用克/厘米³，而早期的文献里却喜欢用克/100厘米³。这样，前者[η]的值要比后者大100倍，因而$K$值也要大100倍。

支化高分子的粘度　支化高分子的支链分为长支链和短支链，长支链又分星型支化、梳型支化与无规支化。实验证明，支化类型与支化程度对产品的加工性能和使用性能都有很大影响。因此，关于支化高分子的性能与支化度的关系的研究具有重要意义。

由于分子的支化，使链段在空间的排布较线型分子更为紧密，以致支化分子在溶液中的尺寸小于同样分子量的线型分子的尺寸，其流体力学体积以及与之相关联的极限粘数都要减小。这一特性可以作为分子支化度测定的依据，见第5.4.2节。

聚电解质溶液的粘度

一般说来，聚电解质溶液的粘度行为与非电解质有很大的不同。当聚电解质溶解在非极性的溶剂中时，例如聚丙烯酸溶解在二氧六环中，其性质完全正常。但若溶解在水中，即产生电离。正离子脱离高分子，负离子全部留在高分子链上。由于同种电荷的推斥作用导致分子链的扩张。这种扩张程度远远大于一般高分子从不良溶剂转移到良溶剂中时所发生的扩张。溶液浓度愈低，电离度愈大，线团的扩张愈严重。因此可以观察到溶液的粘度随着浓度的降低而急剧增加的现象。在较高的浓度范围内，粘度随着浓度的增加而增加，与非电解质的情况相同。

如果在溶液中加入一定量的外加盐，则由于溶液中离子强度的增加，抑制了聚电解质

表 4-4 高聚物极限粘数-分子量关系 $[\eta]=KM^{a}$ 参数表

| 聚合物 | 溶剂 | 温度(℃) | $K\times10^{2}$ | $a$ | 分子量范围 $M\times10^{-3}$ | 测定方法 | 是否分级 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 聚乙烯(高压) | 十氢萘 | 70 | 6.8 | 0.675 | 200以内 | O | 分 |
| | 二甲苯 | 105 | 1.76 | 0.83 | 11.2—180 | O | 分 |
| 聚乙烯(低压) | α-氯萘 | 125 | 4.3 | 0.67 | 48—950 | L | 分 |
| 聚丙烯 | 十氢萘 | 135 | 1.00 | 0.80 | 100—1100 | L | 分 |
| | 四氢萘 | 135 | 0.80 | 0.80 | 40…650 | O | 分 |
| 聚异丁烯 | 环己烷 | 30 | 2.76 | 0.69 | 37.8…700 | O | 分 |
| 聚丁二烯 | 甲苯 | 30 | 3.05 | 0.725 | 53…490 | O | 分 |
| 聚异戊二烯 | 苯 | 25 | 5.02 | 0.67 | 0.4—1500 | O | 分 |
| 聚苯乙烯 | 苯 | 20 | 1.23 | 0.72 | 1.2—540 | L,S,D | 分 |
| 聚苯乙烯(等规立构) | 甲苯 | 25 | 1.7 | 0.69 | 3.3—1700 | L | 分 |
| 聚氯乙烯 | 环己酮 | 25 | 0.204 | 0.56 | 19—150 | O | 分 |
| 乳液聚合聚氯乙烯 50%转化 | 环己酮 | 20 | 0.137 | 1 | 70—125 | O | 分 |
| 86%转化 | 环己酮 | 20 | 0.143 | 1 | 30—125 | O | 分 |
| >90%转化 | 环己酮 | 20 | 11.25 | 0.63 | 90—150 | O | 分 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 丙酮 | 20 | 0.55 | 0.73 | 40—8000 | S,D | — |
| | 苯 | 20 | 0.55 | 0.76 | 40—8000 | S,D | — |
| 聚醋酸乙烯酯 | 丁酮 | 25 | 4.2 | 0.62 | 17—1200 | O,S,D | 分 |
| 聚乙烯醇 | 水 | 30 | 6.62 | 0.64 | 30—120 | O | 分 |
| 聚丙烯腈 | 二甲基甲酰胺 | 25 | 3.92 | 0.75 | 28—1000 | O | 未 |
| 尼龙6 | 甲酸(85%) | 20 | 7.5 | 0.70 | 4.5—16 | E | 未 |
| 尼龙66 | 甲酸(90%) | 25 | 11 | 0.72 | 6.5—26 | E | 分 |
| 醋酸纤维素 | 丙酮 | 25 | 1.49 | 0.82 | 21—390 | O | 分 |
| 硝基纤维素 | 丙酮 | 25 | 2.53 | 0.795 | 68—224 | O | 分 |
| 乙基纤维素 | 乙酸乙酯 | 25 | 1.07 | 0.89 | 40—140 | O | 分 |
| 聚二甲基硅氧烷 | 苯 | 20 | 2.00 | 0.78 | 33.9—114 | L | 分 |
| 聚甲醛 | 二甲基甲酰胺 | 150 | 4.4 | 0.66 | 89—285 | L | 未 |
| 聚碳酸酯 | 氯甲烷 | 20 | 1.11 | 0.82 | 8—270 | S,D | — |
| | 四氢呋喃 | 20 | 3.99 | 0.70 | 8…270 | S,D | — |
| 天然橡胶 | 甲苯 | 25 | 5.02 | 2/3 | | | |
| 丁苯橡胶(50°聚合) | 甲苯 | 30 | 1.65 | 0.78 | 26—1740 | O | |
| 丁苯橡胶(5°聚合) | 甲苯 | 30 | 2.95 | 0.75 | 55—1000 | O | |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 | 苯酚-四氯乙烷重量比 1:1 | 25 | 2.10 | 0.82 | 5—25 | E | |
| 聚砜(双酚A) | 氯仿 | 25 | 2.4 | 0.72 | 20—100 | L | 分 |

注：(1) 浓度单位：克/毫升。

(2) 测定方法：E——端基分析，O——渗透压，L——光散射，S,D——超速离心沉降和扩散。

的电离作用，使其粘度减小。这种抑制作用随着外加盐浓度的增加而增加，当外加盐的浓度接近0.1摩尔/升时，粘度性质重又正常。因此，聚电解质溶液的粘度是聚合物浓度和外加盐浓度的函数，因为两者对电离度都有影响。图 4-30 是果胶酸钠(Sodium Pectinate) 在不同浓度的 NaCl 溶液中的粘数的浓度依赖性。

由此可见，粘度常数 $K$、$a$ 值不仅与聚合物、溶剂以及温度等因素有关，而且还是外加盐浓度的函数。所以，若用粘度法测定聚电解质的分子量，最好在非极性溶剂中进行。否则需要加一定量的外加盐，而且，外加盐的浓度必须与订定 $K$、$a$ 值时所用的浓度相同。

另外，当测定聚电解质在极性溶剂中的粘度时，也可不用外加盐，但其 $\eta_{sp}/C$-$C$ 的外

推公式必须改变形式，以求使曲线在 $C\to 0$ 时变成直线。这种公式有许多种，都是经验得来的。

*浓溶液和熔体的粘度* 在生产上往往碰到高浓度的高分子溶液，像纺丝溶液，需要快速测定它的粘度，由于这种溶液的粘度很大，毛细管粘度计就无能为力了。测定这种粘度最方便的方法是落球法，图 4-31 是最简单的落球式粘度计。用已知重量和体积的小钢珠，测定通过一定高度的粘液柱所需要的时间，如果在使用前用一种已知粘度的液体进行同样的测定，两者相互比较即可知道被测溶液的粘度，市售的轴承滚珠是很好的落球。下式为经常采用的计算公式：

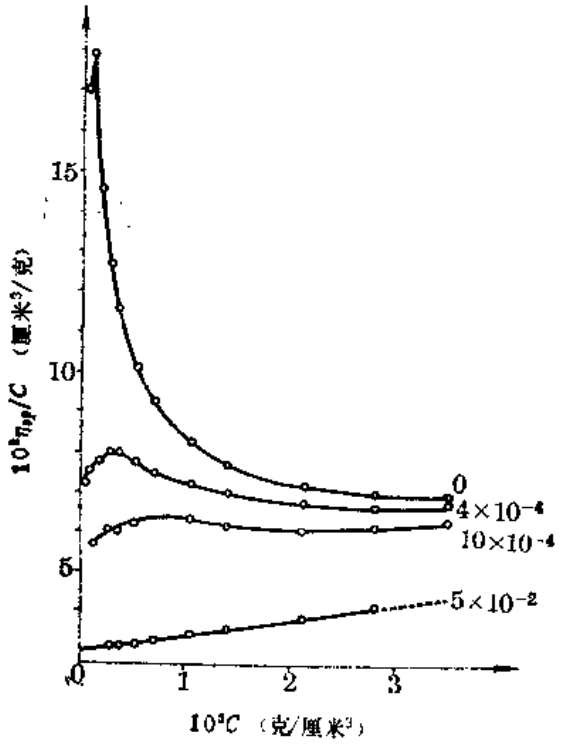



图 4-30 果胶酸钠的粘数的浓度依赖性

图中所注数字是 NaCl 水溶液的浓度（摩尔/升）

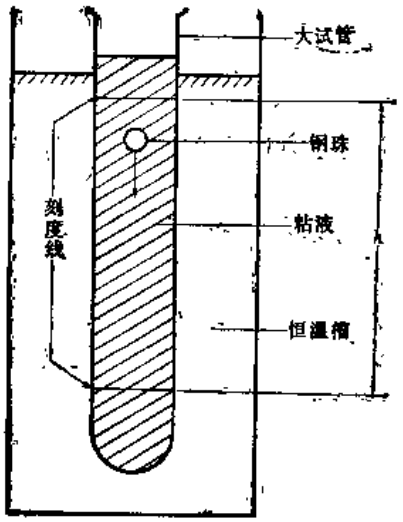



图 4-31 落球式粘度计

$$\eta=\frac{2gr^2(D-d)t}{9h} \tag{4-75}$$

式中 $\eta$ 是液体的粘度，单位是泊（克秒$^{-1}$厘米$^{-1}$）；

$g$ 是重力加速度（厘米/秒$^2$）；

$D$ 是钢珠的比重（克/厘米$^3$）；

$d$ 是液体的比重（克/厘米$^3$）；

$t$ 是钢珠经过 $h$ 厘米的时间（秒）；

$h$ 是钢珠在 $t$ 秒钟内落下的距离（厘米）；

$r$ 是钢珠的半径（厘米）。

像涤纶、聚酰胺等通常都用熔融纺丝法制成纤维。要确定最合适的纺丝条件，必须先知道熔体粘度 $\eta_m$。而 $\eta_m$ 与分子量有关。因此，除了利用高分子溶液的粘度测定分子量以外还可以利用高聚物的熔融粘度测定分子量。

对于线型的聚酯和线型的聚酰胺，它们的熔融粘度 $\eta_m$ 和重均分子量 $\overline{M}_w$ 之间有如下

的经验关系式：

$$\log \eta_m = A + B\overline{M}_w^{1/2} + \frac{C}{T}$$

式中 $T$ 是绝对温度，$A,B,C$ 是与聚合物有关的常数，测定若干个已知分子量的聚合物级分的熔融粘度，即可求出常数 $A,B,C$ 的数值。

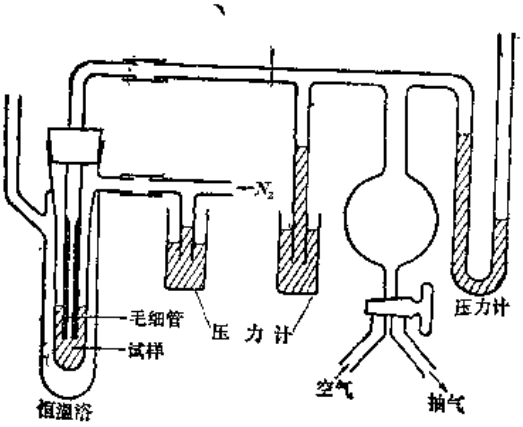


图 4-32 测定溶融粘度的仪器装置

熔融粘度可用落球法或用毛细管法来测定。用毛细管法测定聚合物的熔融粘度仪器装置如图 4-32 所示。是利用毛细管插在熔融的聚合物内，抽气后，测定聚合物从毛细管刻度 1 上升到刻度 2 所需的时间，再由下式计算试样的熔融粘度

$$\eta_m = ct\Delta P$$

式中 $\eta_m$ 为在一定温度下测得的聚合物的熔融粘度，$t$ 是聚合物经过两刻度所需的时间，$\Delta P$ 是聚合物在毛细管内流动时外界大气压力与毛细管内压力之差，$C$ 是仪器常数，可用其它已知粘度的物质来标定。

在工业生产中，还可用熔融指数来表征聚合物的分子量（见第六章）。

总之，通过分子量与物理性质间的关系，用来作为分子量的量度，可以推广到所有对分子量有依赖性的性质上，而且也不限于高分子的溶液。

### 4.2.9 凝胶色谱

凝胶色谱是一种测定聚合物分子量的新方法。这一方法的特点是快速、简便，并可同时得到分子量的各种统计平均值，测定范围不限。但它不是测分子量的绝对方法，而是一种相对方法。需要在其它方法的配合下，才能得到试样的分子量数值。这一技术的原理将在下一章作较为详细的介绍。

## 习题与思考题

(1) 假定 $A$ 与 $B$ 两聚合物试样中都含有三个组分，其分子量分别为 1 万、20 万和 10 万，相应的重量分数分别为：$A$ 是 0.3、0.4 和 0.3，$B$ 是 0.1、0.8 和 0.1，计算此二试样的 $\overline{M}_n$、$\overline{M}_w$ 与 $\overline{M}_z$，并求其分布宽度指数 $\sigma_n^2$、$\sigma_w^2$ 和多分散系数 $d$。

(2) 假定某聚合物试样中含有三个组分，其分子量分别为 1 万、2 万与 3 万，今测得该试样的数均分子量 $\overline{M}_n$ 为 2 万、重均分子量 $\overline{M}_w$ 为 2.3 万，试计算此试样中各组分的摩尔分数和重量分数。

(3) 用醇酸缩聚法制得的聚酯，每个分子中有一个可分析的羧基，现滴定 1.5 克的聚酯用去 0.1$N$ 的 NaOH 溶液 0.75 毫升，试求聚酯的数均分子量。

(4) 某沸点升高仪采用热敏电阻测定温差 $\Delta T$，检流计读数 $\Delta d$ 与 $\Delta T$ 成正比。用苯做溶剂，三硬脂酸甘油酯 ($M$=892克/摩尔) 做标准样品，若浓度为 $1.20\times10^{-3}$ 克/毫升，测得 $\Delta d$ 为 786。今用此仪器和溶剂测聚二甲基硅氧烷的分子量，浓度与 $\Delta d$ 的关系如下表：

| $C\times10^3$(克/毫升) | 5.10 | 7.28 | 8.83 | 10.20 | 11.81 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta d$ | 311 | 527 | 715 | 873 | 1109 |

试计算此试样的分子量。

(5) 在25℃的$\theta$溶剂中，测得浓度为$7.36\times10^{-3}$克/毫升的聚氯乙烯溶液的渗透压为0.248克/厘米$^2$，求此试样的分子量和第二维利系数$A_2$，并指出所得分子量是怎样的平均值。

(6) 于25℃，测定不同浓度的聚苯乙烯甲苯溶液的渗透压，结果如下：

| $C\times10^3$(克/厘米$^3$) | 1.55 | 2.56 | 2.93 | 3.80 | 5.38 | 7.80 | 8.68 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Pi$(克/厘米$^2$) | 0.15 | 0.28 | 0.33 | 0.47 | 0.77 | 1.36 | 1.60 |

试求此聚苯乙烯的数均分子量、第二维利系数$A_2$和Huggins参数$\chi_1$。已知$\rho$（甲苯）=0.8623克/毫升，$\rho$（聚苯乙烯）=1.087克/毫升。

(7) 已知某聚苯乙烯试样在25℃的丁酮溶液中的分子尺寸小于$\lambda/20$，无内干涉效应，用光散射仪测得下列数据：

| $C\times10^3$（克/厘米$^3$） | 0.7 | 1.4 | 2.2 | 2.9 |
|---|---|---|---|---|
| $I_{90}$（相对标度） | 24 | 37 | 46 | 52 |

用苯作标准，$I_{90}$（苯）=15，$R_{90}$（苯）$=4.85\times10^{-5}$厘米$^{-1}$，$n$（苯）=1.4979，$n$（丁酮）=1.3761，$\partial n/\partial C=0.230$毫升/克，波长$\lambda=436$纳米，计算此试样的重均分子量和第二维利系数。

(8) 经测定，某聚苯乙烯试样在25℃的苯溶液中的光散射数据如下：

| $I'/I^v$ $\theta$ / $C$（克/毫升） | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 | 135 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 248 | 179 | 149 | 139 | 148 | 176 | 240 |
| $6.6\times10^{-4}$ | 1260 | 775 | 540 | 448 | 450 | 540 | 734 |
| $7.94\times10^{-4}$ | 1380 | 853 | 595 | 492 | 495 | 595 | 810 |
| $9.52\times10^{-4}$ | 1470 | 915 | 645 | 535 | 542 | 652 | 885 |
| $1.088\times10^{-3}$ | 1550 | 970 | 683 | 570 | 578 | 697 | 953 |

计算此试样的重均分子量和在该条件下的第二维利系数及均方末端距。已知$R_{90}$（苯）$=1.63\times10^{-5}$厘米$^{-1}$，$n=1.4979$，$\partial n/\partial C=0.106$毫升/克，$\lambda=546$纳米。

(9) 用粘度法测定某一聚苯乙稀试样的分子量，实验是在苯溶液中30℃进行的，步骤是先称取0.1375克试样，配制成25毫升的聚苯乙烯-苯溶液，用移液管移取10毫升此溶液注入粘度计中，测量出流出时间$t_1=241.6$秒。然后依次加入苯5毫升，5毫升，10毫升，10毫升稀释，分别测得流出时间$t_2=189.7$秒，$t_3=166.0$秒，$t_4=144.4$秒，$t_5=134.2$秒，最后测得纯苯的流出时间$t_0=106.8$秒。从书中查得聚苯乙烯-苯体系在30℃时的$K=0.99\times10^{-2}$，$a=0.74$，试计算试样的粘均分子量。

(10) 某聚苯乙烯试样，经过精细分级后，得到七个级分，用渗透压法测定了各级分的分子量，并在30℃的苯溶液中测定了各级分的极限粘数，结果列于下表：

| $\bar{M}_n \times 10^{-4}$ (克/摩尔) | 43.25 | 31.77 | 26.18 | 23.07 | 15.89 | 12.62 | 4.83 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[\eta]$ (毫升/克) | 147 | 117 | 101 | 92 | 70 | 59 | 29 |

根据上述数据求出粘度公式 $[\eta]=KM^a$ 中的两个常数 $K$ 和 $a$。

(11) 假定聚苯乙烯在 30℃ 的苯溶液中的扩张因子 $\alpha=1.73$，试根据习题 8 的数据求各级分的无扰尺寸 $\overline{h_0^2}$ 和 $(\overline{h_0^2}/M)^{1/2}$ 值，并与第一章表 1-6 中的有关参数作一比较。

(12) 假定有两种聚合物 $A$ 和 $B$，其分子量分别为 $M_A=2.0\times10^5$ 克/摩尔，$M_B=1.8\times10^6$ 克/摩尔，测得其均方末端距为 $\overline{h_A^2}=6.4\times10^5$ 埃$^2$，$\overline{h_B^2}=8.1\times10^6$ 埃$^2$，扩张因子 $\alpha_A=2$，$\alpha_B=3$，试由以上数据判断那一种聚合物柔顺性较好？

(13) 已知聚苯乙烯-环已烷体系 (I) 的 $\theta$ 温度为 34℃，聚苯乙烯-甲苯体系 (II) 的 $\theta$ 温度低于 34℃，假定于40℃在此两种溶剂中分别测定同一聚苯乙烯试样的渗透压与粘度，问两种体系的 $(\Pi/C)_{C\to0}$，$A_2$，$\chi_1$ 和 $[\eta]$，$\overline{h^2}$，$a$，$\alpha$ 的大小顺序如何？并问两种体系两种方法所得的试样的分子量之间又有什么关系？

## 参 考 文 献


[1] 钱人元等，高聚物的分子量测定，科学出版社，北京 (1958)，第一章。

[2] H. G. Elias, Macromolecules, Plenum Press, New York, (1977), Chapter 8.

[3] 复旦大学化学系高分子教研组编译，高聚物的分子量测定，上海市科学技术编译馆，(1965)。

[4] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry,Cornell University Press, New York, (1953), Chapter VII.

[5] F. W. Billmeyer,Jr, Textbook of Polymer Science, Second Edition, John Wiley & Sons Inc.,New York, (1971). Chapter 3.

[6] P. E. Slade, Jr., Polymer Molecular Weights, Part 1 and Part 2, Techniques & Methods of Polymer evaluation. Vol. 4, Marcel Dekker, New York. (1975).

[7] N. B. Ray, Trans. Faraday Soc.,Vol. 48, 309 (1952).

[8] H. Smith, Trans Faraday Soc., Vol. 52, 402 (1956).

[9] 乐慧娟，王世榕，徐信源，化学通报，1978 (6)，350。

[10] 同[1]，第四章。

[11] C. Tanford, Physical Chemistry of Macromolecules, John Wiley & Sons Inc, New York,(1961),P. 210.

[12] 高玉书，化学通报，1978 (3)，153。

[13] 同[1]，第五章。

[14] 同[2], Chapter 9.

[15] W. Kaye, Anal. Chem., 45, 221A (1973).

[16] W. Kaye, A. J. Havlik, Appl. Optics, 12, 541 (1973).

[17] W. Kaye, J. B.McDaniel, Appl. Optics, 13, 1934 (1974).

[18] 应琦琮，陈国庆，黄丽荣，高分子通讯，(1)，24，(1981)。

[19] 董西侠，罗玉霞，叶维瑜，合成树脂及塑料，(4)，50 (1985)。

[20] 同[1]，第二章。

[21] 同[2]Chapter 9.

[22] 施良和，化学通报，（5），276（1961）。
[23] 程镕时，高分子通讯，4（3），159（1960）。
[24] 施良和，化学通报，（1），45（1962）。
[25] W. H. Stockmayer,M. Fixman, J. Polym. Sci., Part C, No. 1, 137 (1963).

# 第五章　高聚物的分子量分布

由于分子量具有多分散性，仅有平均分子量，还不足以表征聚合物分子的大小。因为平均分子量相同的试样，其分子量分布却可能有很大差别。许多实际工作和理论工作都需要知道高分子的分子量分布，因此分子量分布的研究具有相当重要的意义。

首先，聚合物的分子量分布对材料的物理机械性能影响很大，例如材料的抗张强度、冲击强度、耐摺度以及加工过程中的流动性、成膜和纺丝性能等都与分子量分布密切有关。因此，通过聚合物分子量分布的研究和控制以改进产品质量是一项重要的课题。

其次，聚合物在加工前的分子量分布取决于聚合反应机理，它在老化过程中分子量分布的变化取决于降解机理。这样，测定分子量分布又是研究和验证聚合与解聚动力学的有力工具。

此外，因为高分子溶液性质具有分子量依赖性，而且还与多分散性有关，因之，精确测定试样的分子量分布对研究高分子溶液性质和理论工作都是十分必要的。

## 第一节　分子量分布的表示方法[1]

### 5.1.1　图解表示

分子量分布是指聚合物试样中各个级分的含量和分子量的关系。表示的方法可用图解，也可用函数。首先，把聚合物试样按分子大小分成若干个级分，再逐一测定每个级分的分子量 $M_i$ 和重量分数 $W_i$，以 $M_i$ 为横坐标，$W_i$ 为纵坐标作图，如图 5-1。这是最简单的情况，其特点是离散型的，只含有限个级分，可粗略地描述各级分的含量和分子量的关系。

然而合成聚合物体系要比上述情况复杂得多，它实际上是许多同系物的混合物。各级分的化学组成相同而分子量不同，分子量的最小差值可以是一个结构单元的分子量。因级分数目可多至几千甚至几万，结构单元的分子量比起聚合物的分子量又小几个数量级，因此可用连续型的曲线表示分子量分布，见图 5-2。图中横坐标是分子量 $M$，是一个连续变量，纵坐标是分子量为 $M$ 的组分的相对重量，它是分子量的函数，用 $W(M)$ 表示，称为

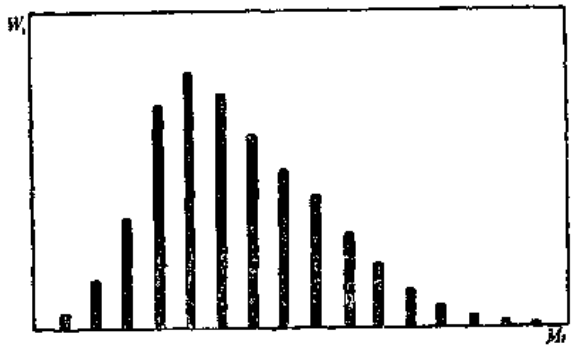



图 5-1　离散型的分子量分布图

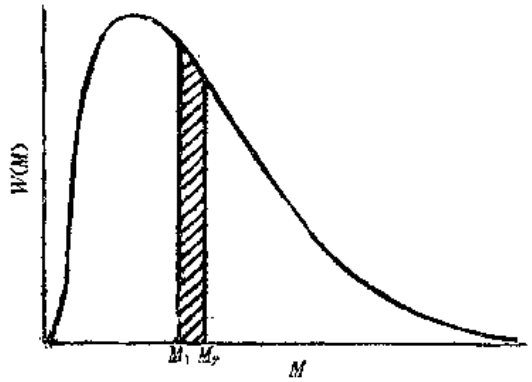



图 5-2　分子量的重量微分分布曲线

分子量的重量微分分布函数，其相应的曲线称为重量微分分布曲线，曲线和横坐标所包围的面积为 1。图 5-2 中阴影线条所表示的面积是分子量在 $M_1$ 和 $M_2$ 之间的级分的重量分数。

也可用摩尔分数对分子量作图，称为分子量的数量微分分布曲线，相应的函数称为数量微分分布函数，用 $N(M)$ 表示。根据下式可由 $W(M)$ 求 $N(M)$，

$$N(M)=\frac{\dfrac{W(M)}{M}}{\displaystyle\int_0^\infty \frac{W(M)}{M}\,dM}$$

分子量分布的另一种表示法是用重量积分分布函数 $I(M)$ 表示，

$$I(M)=\int_0^M W(M)\,dM$$

显然，以下二式成立

$$I(\infty)=\int_0^\infty W(M)\,dM=1$$

$$\frac{dI(M)}{dM}=W(M)$$

图 5-3 是典型的重量积分分布曲线。

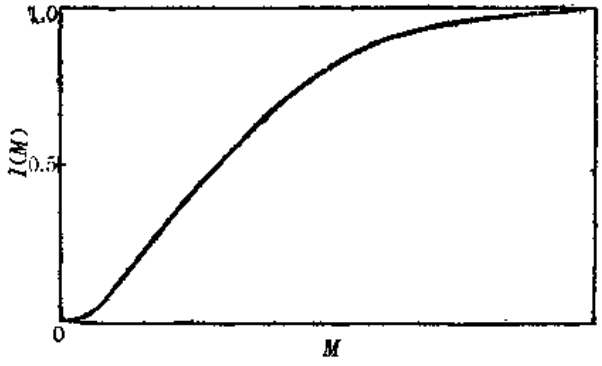


图 5-3 重量积分分子量分布曲线

同样，也可用累积摩尔分数对分子量作图，称为数量积分分布曲线。

### 5.1.2 分布函数

如前所述，分子量分布曲线可用某种函数表示。至于函数的具体形式，有许多种，一般都包含两个可以调节的参数，使之适应分布曲线。下面介绍三个最常用的分布函数：

Schulz 函数

$$W(M)=\frac{(-\ln\alpha)^{b+2}}{\Gamma(b+2)}M^{b+1}\alpha^M \qquad (5\text{-}1)$$

式中 $\alpha$ 和 $b$ 是两个可以调节的参数，$b$ 随着分布宽度的增加而减小，$\alpha$ 和 $b$ 值决定平均分子量，由式 (5-1) 所导出的各平均分子量与 $\alpha$ 和 $b$ 的关系为

$$\overline{M}_n=\frac{1}{\displaystyle\int_0^\infty \frac{W(M)}{M}\,dM}=\frac{b+1}{(-\ln\alpha)}$$

$$\overline{M}_w=\int_0^\infty MW(M)\,dM=\frac{b+2}{(-\ln\alpha)}$$

$$\overline{M}_z=\frac{\displaystyle\int_0^\infty M^2W(M)\,dM}{\displaystyle\int_0^\infty MW(M)\,dM}=\frac{b+3}{(-\ln\alpha)}$$

$$d=\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}=\frac{b+2}{b+1}$$

上述各式中的$\overline{M}_n$、$\overline{M}_w$及$\overline{M}_z$分别为试样的数均分子量、重均分子量和$z$均分子量，$d$是多分散系数。

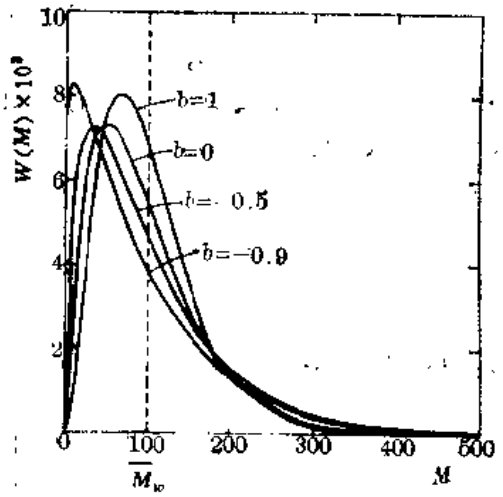



图5-4 Schulz分布，$\overline{M}_w$恒定

b = 1, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.5$;

b = 0, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$;

b = −0.5, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3$;

b = −0.9, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 11$

图5-4表示重均分子量相同而$b$值不同的一组分布曲线，其数均分子量与峰值分子量一致，而重均分子量总是大子数均分子量。

董履和函数

$$W(M)=yze^{-yM^z}M^{z-1} \qquad (5\text{-}2)$$

这是一个经验分布函数，式中可以调节的两个参数是$y$和$z$，$z$值随着分布宽度的增加而减小，$y$和$z$共同决定平均分子量。由式（5-2）所导出的各平均分子量与$y$及$z$的关系如下：

$$\overline{M}_n=\frac{y^{-1/z}}{\Gamma(1-1/z)}$$

$$\overline{M}_w=y^{-1/z}\,\Gamma\left(1+\frac{1}{z}\right)$$

$$\overline{M}_z=y^{-1/z}\,\Gamma\left(1+\frac{2}{z}\right)$$

$$\overline{M}_\eta=y^{-1/z}\left[\Gamma\left(1+\frac{a}{z}\right)\right]^{1/a}$$ （这里的$a$是$[\eta]=KM^a$式中的指数）

将式（5-2）进行积分可得积分分布函数

$$I(M)=\int_0^M W(M)\,dM=1-e^{-yM^z}$$

对数正态分布函数

$$W(M)=\frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\,\frac{1}{M}\exp\left(-\frac{1}{\beta^2}\ln^2\frac{M}{M_p}\right) \qquad (5\text{-}3)$$

两个可以调节的参数是$\beta$和$M_p$，$\beta$值随着分布宽度的增加而增加，$M_p$与$\beta$共同决定平均分子量，它们之间的关系如下：

$$\overline{M}_n=M_p\,e^{-\beta^2/4}$$

$$\overline{M}_w=M_p\,e^{\beta^2/4}$$

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}=e^{\beta^2/2}$$

$$\overline{M}_z=M_p e^{3\beta^2/4}$$

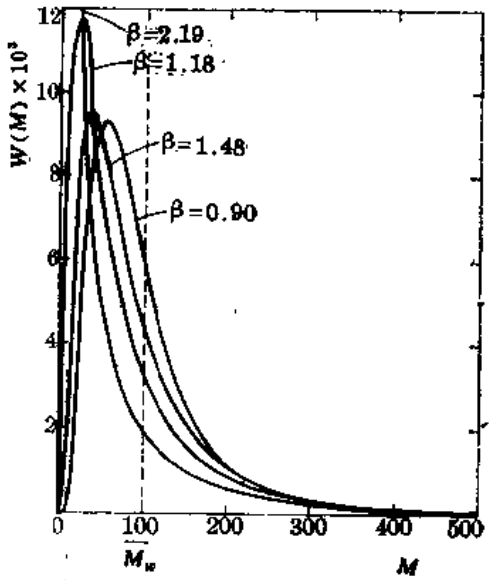



图5-5 对数正态分布，$M_w$恒定

$\beta = 0.90$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.5$;

$\beta = 1.18$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$;

$\beta = 1.48$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3$;

$\beta = 2.19$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 11$

图5-5表示重均分子量相同而$\beta$值不同的一组分布曲线，各曲线所代表的聚合物的$\overline{M}_w/\overline{M}_n$之比值与图5-4中的相同。

必须注意，对于对数正态分布，曲线的峰所对应的分子量是

$$M_{max}=M_p e^{-\beta^2/2}$$

$M_{max}$ 要小于 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$。

## 第二节　基于相平衡的分级方法

研究分子量分布的核心工作是分离，把聚合物的组分按分子量的大小分离成若干个级分或排列成一个序列，随后再测各级分的含量。目前，分子量分布的研究方法大致可分为三类：(1) 利用高分子溶解度的分子量依赖性进行分离，例如逐步沉淀法，柱上溶解法和梯度淋洗法等。(2) 根据高分子在溶液中的体积的不同进行分离，例如凝胶色谱法和电子显微镜直接观察等。(3) 利用高分子在溶液中的运动性质，得到分子量分布，例如超速离心沉降法、动态光散射法等。

本章着重介绍溶解度法和凝胶色谱法。在介绍溶解度法前必须对高分个溶液的相分离有所了解。

### 5.2.1　高分子溶液的相分离[2,3]

从结构观点看，非晶态聚合物是一种过冷的液体。因此高分子溶液象低分子液体的两组分体系一样，在通常压力下，当温度较高时，完全互溶成为均匀的溶液；当温度降至临界共溶温度 $T_c$ 以下时[注]，即分离成两相。一相为凝液相，高分子的含量较高，简称浓相；另一相为很稀的溶液相，简称稀相。当温度高于 $T_c$ 时，高分子的热运动动能足以克服分子本身的内聚能而使之分散在溶剂中，与溶剂以任何比例互溶。然而高分子的内聚能又随分子量

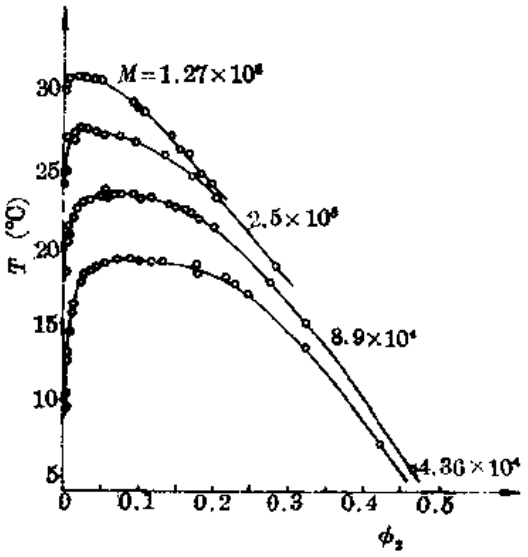



图 5-6　聚苯乙烯-环已烷体系的溶解度曲线
级分的分子量如图中所注，$\phi_2$ 为溶液中 PS 的体积分数

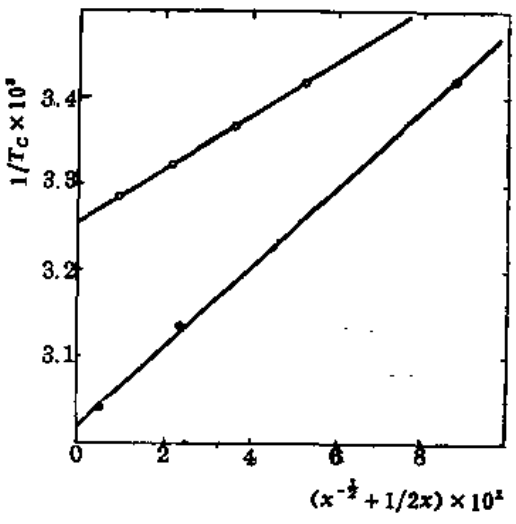



图 5-7　临界共溶温度与分子量的关系
(•)聚苯乙烯在环已烷中；(•)聚异丁烯在二异丁酮中

[注] 临界共溶温度有两种：高温互溶，低温分相的称为高临界共溶温度(Upper Critical Solution Temperature)，用符号 UCST 表示；低温互溶高温分相的称为低临界共溶温度(Lower Critical Solution Temperature)，用符号 LCST 表示。某些高分子溶液兼有 UCST 和 LCST。在通常情况下的 $T_c$ 是指 UCST。

的增大而增大，因此，对于同一种高分子-溶剂体系，分子量愈大，溶解时所需要的热运动能量愈高。换句话说，分子量愈大，$T_c$ 愈高。实验表明，$1/T_c$ 与 $M^{-1/2}$ 成线性关系。图 5-6 是聚苯乙烯级分在环已烷中的溶解度曲线，钟形曲线极大处的温度就是临界共溶温度$T_c$。图 5-7 是 $T_c$ 与 $x$ 的关系图，$x$ 是高分子中链段数，其值与分子量成正比。

由此图可见，溶质的分子量愈大，溶液的临界共溶温度愈高。当温度降至 $T_c$ 以下某一定值时，分子量大的组分在浓相中所占的比例较大，这就是相分离的分子量依赖性，根据这一性质，可以用逐步降温法把聚合物按分子量大小分离开来。方法是将聚合物溶解在某种合适的溶剂中，逐渐降温，使溶液分相，把凝液相逐一取出，得到若干个级分，先得到的级分平均分子量最大，以后依次降低。这一方法称为逐步降温分级法。

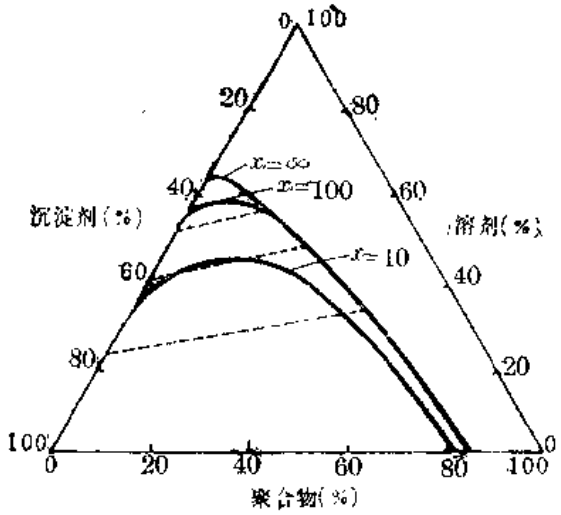


图 5-8　聚合物-溶剂-沉淀剂三元体系相图

另一种分级方法是在恒温的溶液中逐步加入能与溶剂互溶的沉淀剂，则溶剂分子对高分子的溶解能力减小，不足以克服高分子间的内聚能，使临界共溶温度升高而导致溶液分相。这样，在给定温度下，把沉淀剂逐渐加到高分子-良溶剂体系中，也会产生相分离，从而达到分级的目的。图 5-8 即是聚合物-溶剂-沉淀剂三组分体系相图。由图可见，当沉淀剂的组成逐渐增大时，分子量较大的高分子将首先分成两相。若用 $\gamma$ 表示沉淀剂在溶剂-沉淀剂中所占的体积分数，则刚刚开始产生相分离时的 $\gamma$ 值称为沉淀点，用 $\gamma^*$ 表示。实验规律是，当浓度不很稀时（在 $10^{-4}$ 克/毫升以上），$\gamma^*$ 值与浓度 $C$ 的对数成线性关系。如取给定 $C$ 值时的 $\gamma^*$ 值作比较，级分的分子量愈大，$\gamma^*$ 值愈低。一般可用下式表示

$$\gamma^* = A - B\log C + \frac{D}{M} \tag{5-4}$$

式中 $C$ 是溶液浓度；$A$，$B$，$D$ 都是常数，其值与聚合物，溶剂，沉淀剂以及温度有关；$M$ 是聚合物的分子量。如果溶液浓度固定，则分子量愈大，$\gamma^*$值愈小。因此可以利用沉淀点的分子量依赖性把多分散性的聚合物进行分级。方法是在恒温条件下，在高分子溶液中逐渐加入沉淀剂，使之产生相分离，将浓相取出，称为第一个级分。然后在稀相中再加入沉淀剂，又产生相分离，取出浓相，称为第二个级分。如此继续下去，得到若干个级分。由以上讨论可知，各级分的平均分子量一定随着级分序数的增加而递减。这一方法称为逐步沉淀分级法。

至于为什么可以利用降低温度或加入沉淀剂的方法进行分级，除了有实验基础外，还可以根据高分子溶液的热力学性质加以解释。

因聚合物的分子量具有多分散性，即使把它溶解在单一溶剂中，严格说来，也属于多组分体系。对于这种体系，理论处理较为复杂，先从简单情况入手，假定溶质是单分散性的。设每个分子所具有的链段数为 $x$，把它溶解在一种溶剂中，所形成的溶液即可看成是二组分体系。对于这种体系，溶液是否分相要视溶剂的化学位 $\mu_1$ 与溶液浓度的关系如何而

定。假如 $\mu_1$ 随着溶液浓度 $\phi_2$ 的增加而单调下降，则聚合物与溶剂将在全部浓度范围内互溶；假如随着溶液浓度的增加 $\mu_1$ 出现一极小值和一极大值，则处于两种不同浓度下的溶剂的化学位可以具有相同的数值，而这就是相分离的必要和充分条件。我们用 $\mu_1$ 和 $\mu_1'$ 分别表示溶剂在处于平衡状态下的稀相和浓相中的化学位，则

$$\mu_1=\mu_1';\quad \Delta\mu_1=\mu_1-\mu_1^0=\mu_1'-\mu_1^0=\Delta\mu_1'$$

相分离的起始条件称为临界共溶点，用 $\phi_{2c}$、$\chi_{1c}$ 和 $T_c$ 分别表示这一点的溶液浓度（溶质的体积分数），Huggings 参数以及温度。下面，分析一下这三个参数与聚合物分子量的关系。

由第三章可知溶剂的化学位变化 $\Delta\mu_1$ 与溶液浓度 $\phi_2$ 的关系为

$$\Delta\mu_1=RT\left[\ln(1-\phi_2)+\left(1-\frac{1}{x}\right)\phi_2+\chi_1\phi_2^2\right] \tag{5-5}$$

假定 $x=1000$，可作出一系列不同 $\chi_1$ 值的 $\Delta\mu_1$ 对 $\phi_2$ 曲线，见图5-9。当 $\chi_1$ 值比较小时，$\Delta\mu_1$ 随 $\phi_2$ 单调下降；当 $\chi_1$ 值比较大时，$\Delta\mu_1$ 有极小值和极大值。在临界点，溶液的两个相的浓度相等，两个极值点重合成为拐点。因此，相分离的起始条件是

$$\begin{cases}\left(\dfrac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial\phi_2}\right)_{T,P}=0\\ \left(\dfrac{\partial^2(\Delta\mu_1)}{\partial\phi_2^2}\right)_{T,P}=0\end{cases}$$

将式（5-5）代入上面两式求导可得

$$\begin{cases}\dfrac{1}{1-\phi_2}-1+\dfrac{1}{x}-2\chi_1\phi_2=0\\ \dfrac{1}{(1-\phi_2)^2}-2\chi_1=0\end{cases} \tag{5-6}$$

解上面的联立方程，得

$$\phi_{2c}=\frac{1}{1+x^{1/2}} \tag{5-7}$$

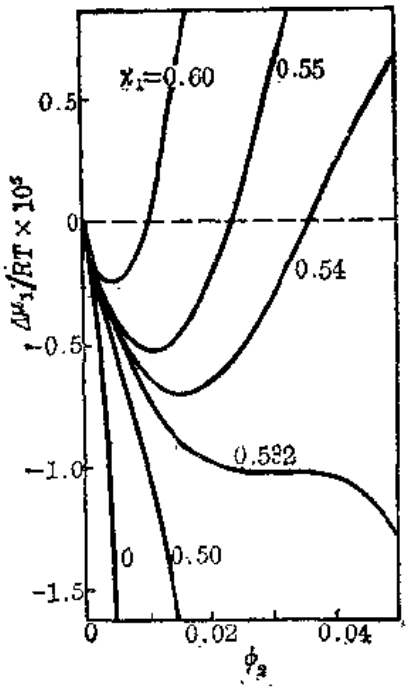


图5-9　$\Delta\mu_1$ 对 $\Phi_2$ 作图。$x=1000$

当 $x\gg1$ 时，

$$\phi_{2c}=\frac{1}{x^{1/2}} \tag{5-8}$$

$\phi_{2c}$ 称为临界浓度，即出现相分离的起始浓度。对于高分子来说，$\phi_{2c}$ 很小，例如假定 $M=10^6$，$x\approx10^4$，则 $\phi_{2c}=0.01$。

现在，再求临界共溶点的 $\chi_{1c}$ 与 $x$ 的关系。将式（5-8）代入式（5-6），得

$$\chi_{1c}=\frac{1}{2(1-x^{-1/2})^2}=\frac{(1+x^{-1/2})^2}{2(1-x^{-1})^2}=\frac{x^2(1+x^{-1/2})^2}{2(x-1)^2}$$

当 $x\gg1$ 时，$x-1\approx x$，则

$$\chi_{1c}=\frac{1}{2}+x^{-1/2}+\frac{1}{2x} \tag{5-9}$$

也可近似写成

$$\chi_{1c}=\frac{1}{2}+\chi^{-1/2} \tag{5-10}$$

上式表明，临界点的 $\chi_{1c}$ 值与分子量有关。对于不太大的分子，$\chi_{1c}$ 可以超过 1/2，当 $M\to\infty$ 时，$\chi_{1c}\to 1/2$。

下面再讨论临界共溶温度 $T_c$ 与溶质的分子量 $M$ 及 Flory 温度 $\theta$ 的关系：

从第三章中知

$$\chi_1-\frac{1}{2}=K_1-\Psi_1=\Psi_1\left(\frac{\theta}{T}-1\right)$$

在临界点用式 (5-9) 代入上式，经整理可得

$$\frac{1}{T_c}=\frac{1}{\theta}\left[1+\frac{1}{\Psi_1}\left(x^{-1/2}+\frac{1}{2x}\right)\right] \tag{5-11}$$

若以 $1/T_c$ 对 $(x^{-1/2}+1/2x)$ 作图，应是一直线（见图 5-7）。直线的截距表示分子量趋于无穷大时的 $1/T_c$ 值，它应该等于 $1/\theta$。所以 $\theta$ 温度也是分子量趋于无穷大时聚合物的临界共溶温度，这是求 $\theta$ 温度的另一种方法。

### 5.2.2 高分子在两相中的分配

当高分子溶液处于两相平衡时，溶剂在稀相中的化学位变化 $\Delta\mu_1$，等于溶剂在浓相中的化学位变化 $\Delta\mu_1'$。高分子在稀相中的化学位变化 $\Delta\mu_2$ 等于高分子在浓相中的化学位变化 $\Delta\mu_2'$。

$$\Delta\mu_1=\Delta\mu_1',\quad \Delta\mu_2=\Delta\mu_2'$$

我们用 $\phi_1$ 和 $\phi_2$ 分别表示稀相中溶剂和高分子的体积分数，$\phi_1'$ 和 $\phi_2'$ 分别表示浓相中溶剂和高分子的体积分数。根据 Flory–Huggins 溶液理论，由式 (3-21a) 可得

$$\ln\phi_1+\left(1-\frac{1}{x}\right)(1-\phi_1)+\chi_1(1-\phi_1)^2=\ln\phi_1'+\left(1-\frac{1}{x}\right)(1-\phi_1')+\chi_1(1-\phi_1')^2$$

或写成

$$\ln\frac{\phi_1}{\phi_1'}=\left(1-\frac{1}{x}\right)(\phi_1-\phi_1')+\chi_1[(1-\phi_1')^2-(1-\phi_1)^2] \tag{5-12}$$

由式 (3-21b) 可得

$$\ln\phi_2-(1-x)\phi_1+x\chi_1\phi_1^2=\ln\phi_2'+(1-x)\phi_1'+x\chi_1\phi_1'^2$$

或写成

$$\ln\frac{\phi_2}{\phi_2'}=(1-x)(\phi_1'-\phi_1)+x\chi_1(\phi_1'^2-\phi_1^2) \tag{5-13}$$

解式 (5-12) 和式 (5-13) 得

$$\ln\frac{\phi_2'}{\phi_2}=x\left[2\chi_1(\phi_1-\phi_1')-\ln\frac{\phi_1}{\phi_1'}\right]$$

假定 $\chi_1$ 近似地与分子量和浓度无关，则方括号内几乎是一常数，定义为两相分配系数 $\sigma$

$$\sigma\equiv 2\chi_1(\phi_1-\phi_1')-\ln\frac{\phi_1}{\phi_1'}$$

则

$$\frac{\phi_2'}{\phi_2}=e^{x\sigma} \tag{5-14}$$

假定浓相和稀相的体积分别为 $V'$ 与 $V$，$R=V'/V$，高分子在稀相和浓相中的重量分别为 $w_2$ 和 $w_2'$，密度为 $\rho_2$，则我们可以求出高分子在稀相和浓相中所分配的重量分数 $f$ 和 $f'$，即

$$f=\frac{w_2}{w_2+w_2'}=\frac{\phi_2 V\rho_2}{\phi_2 V\rho_2+\phi_2' V'\rho_2}=\frac{1}{1+\frac{\phi_2' V'}{\phi_2 V}}=\frac{1}{1+Re^{x\sigma}}$$

$$f'=\frac{w_2'}{w_2+w_2'}=1-f=\frac{Re^{x\sigma}}{1+Re^{x\sigma}}$$

$$\frac{f'}{f}=Re^{x\sigma} \tag{5-15}$$

式 (5-15) 表明，样品中某种分子量的组分在两相中的分配决定于 $R$ 值和 $\chi_1$ 值（因为 $\sigma$ 中包含有 $\chi_1$），而 $\chi_1$ 又与温度和溶剂的性质有关，因此在分级时降低温度或在溶液中加入不良溶剂，都是为了改变 $\chi_1$ 值，使得一定分子量的高分子在浓相中的重量分数 $f'$ 大大超过稀相中的重量分数 $f$，以达到分级的目的。当然也可以使分级体系的浓度降低，使分相时 $R$ 值减小，因为根据 $f'(x)$ 知，$R$ 值愈小则浓相中分子量小的含量愈少，但是不可避免地，在每个级分中分子量还是有一定的分布。如果把每个级分再进行一次分级，虽然分布会窄些，但也不可能得到分子量均一的级分。

### 5.2.3 分级实验方法

通过相分离将多分散聚合物进行分级，并不能取得理想的效果。因为从式 (5-15) 可见，$x$ 和 $\sigma$ 值只能影响溶质在两相中分配的比例，某种分子量的溶质，不可能全部集中在一相，只是分子量愈大，在浓相中的含量愈高罢了。所得的各个级分的分子量，仍旧有一个分布，而且各级分的分子量之间有很大程度的交叠，见图 5-10。图中最高的一根线为原始试样的分子量分布曲线，它所包围的一组线是各个级分的分布曲线。

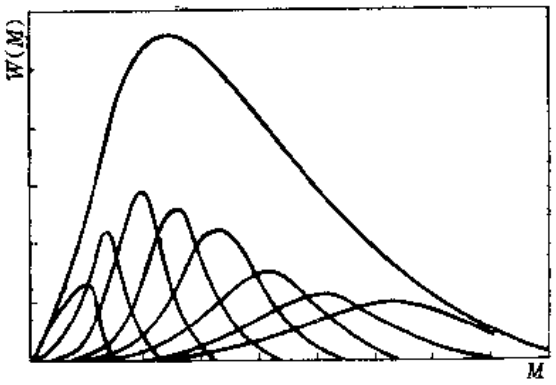


图 5-10 聚合物及其级分的分子量分布曲线

对于分子量较大的级分来说，溶液较浓时分子间可能产生缠结，以至当它凝聚时会携带分子量较小的组分。因此，为了提高分级效率，必须采取较稀的溶液浓度。这样除了可使浓相中分子量小的相应减少外，还可避免或减弱这种携带效应。一般分级所用的溶液浓度在 0.01 克/毫升左右。

除了可用逐步降温和逐步加沉淀剂的方法进行分级外，还可二者同时并用。并且，如果把初次得到的级分溶解，再进行沉淀，可提高分级效率。

与逐步沉淀分级法相反，还可用逐步溶解法进行分级。把待分级的试样配成溶液，涂布在玻璃粉上，烘干。装在外有恒温夹套的玻璃柱中，用由溶剂和沉淀剂所组成的混合溶剂抽提聚合物。开始时，沉淀剂的含量较高，混合溶剂的溶解能力很弱，只有最小的分子才能被溶解下来。取出第一级分，增加混合溶剂中溶剂的含量，再抽提，得到分子量稍大的第二个级分。依次继续下去，可得一系列分子量递增的级分，此法称为柱上溶解分级。

梯度淋洗法是效率较高的分级方法。也是将待测试样涂布在玻璃粉上，柱内充满空白玻璃粉，将涂有试样的玻璃粉装在柱的顶端，见图 5-11 所示。沿柱的方向保持一恒定的温度递度，上部高温，下部低温。用混合溶剂自柱顶向下淋洗，淋洗剂中溶剂的含量从无到有逐渐增多。开始时，混合室中只有沉淀剂，用计量泵把液体输送到柱顶，同时把等量的溶剂吸入混合室，这样使混合室中溶剂的成分连续改变。在淋洗柱中存在两个梯度，一个是温度梯度，一个是溶剂梯度，两者共同作用的结果使柱中溶剂的溶解能力自上而下由强变弱。这样，当柱顶试样中的低分子部分被溶解以后，它可能又被下部的溶剂沉淀出来，随后再被较良的溶剂溶解，再被沉淀……反复多次。分子量较大的部分后被溶解，在柱中也同样经过多次沉淀和溶解过程。这样提高了分级效率，缩短了分级时间。显然，此法所得的级分的分子量也是依次递增的。

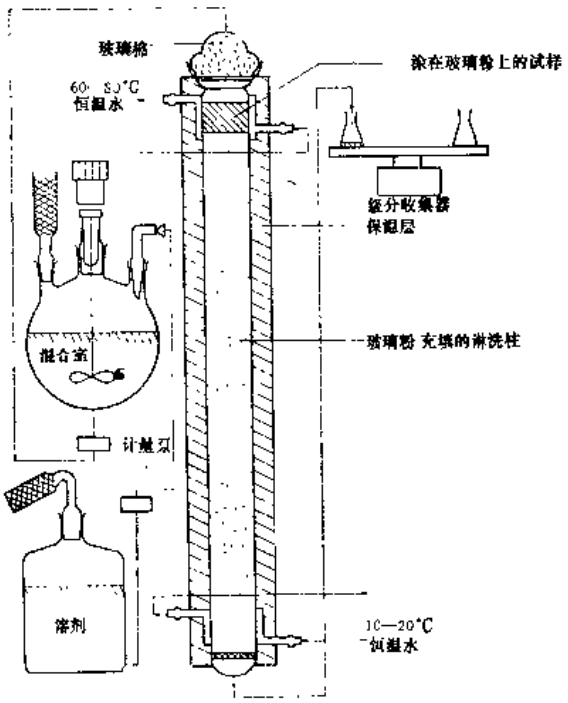


图 5-11　梯度淋洗装置图

以上介绍的分离方法是利用相分离原理，把聚合物试样按分子量的大小分成一系列级分。而要知道这样的分子量分布还需测定各个级分的分子量和重量。分子量的测定可从第四章所介绍的方法中任选一种，最简便的是粘度法。若已知极限粘数-分子量关系式，则可通过极限粘数计算分子量。若不知这种关系式，粘度可作为相对标度，以便在各个试样间进行相对比较。至于级分重量的测定，可把级分烘干，称重。或者用示差折光仪或紫外分光光度计等测定溶液的浓度和重量。现在有了自动化的凝胶色谱法，此法很少应用。

### 5.2.4　数据处理

通过分级实验可以把多分散性的聚合物分成一系列分子量不等的级分，并可测定各个级分的分子量和重量，这些是原始数据。然而由于分级所得每个级分的分子量是不均一的，而且各级分之间的分子量相互交叠，每个级分所包含的分子量范围又不完全相同，以致级分的重量大小不等，没有规律。这样，直接用实验所得的各级分重量分数对级分的平均分子量作图是没有意义的。下面介绍几种较为常用的数据处理方法。

1. Schulz-Dinlinger 法（习惯法）

有两个假定：第一、每一级的分子量分布对称于其平均分子量，也就是说，每个级分中分子量大于或小于这个级分的平均分子量的试样各占该级分重量的二分之一。第二、每一级分的分子量分布范围不超出其邻近两个级分的平均分子量。根据这两个基本假定，用 $\overline{M}_i$ 和 $W_i$ 分别表示级分 $i$ 的平均分子量和重量分数，则第 $i$ 个级分的累积重量分数 $I_i$ 为

$$I_i=\frac{1}{2}W_i+\sum_{i=1}^{i-1}W_i \tag{5-16}$$

式中 $I_i$ 是表示分子量小于和等于 $\overline{M}_i$ 的高分子在试样中所占的重量分数，$\sum_{j=1}^{i-1} W_i$ 表示平均分子量小于 $\overline{M}_i$ 的各个级分的重量分数之和。$W_i/2$ 表示分子量为 $\overline{M}_i$ 的级分的重量分数的一半，因为另一半的分子量比 $\overline{M}_i$ 大，不能计算在内。

这样，以 $I_i$ 为纵坐标，以 $\overline{M}_i$ 为横坐标作图，即得积分重量分布曲线［$I(M)$-$M$ 图］。求出曲线各点的斜率 $dI(M)/dM$，对分子量作图即得微分重量分布曲线［$dI(M)/dM$-$M$ 图］（即 $W(M)$-$M$ 图）。

下面是计算实例，用柱上溶解分级法将高密度聚乙烯进行分级，所得数据列于表5-1。图 5-12 是根据表中数据所作的积分分布曲线。

**表 5-1 高密度聚乙烯的分级数据**

| 级分编号 | 重量分数 $W_i$ | 累积重量分数 $I_i$ | 级分的平均分子量 $\overline{M}_i\times10^{-3}$ | 级分编号 | 重量分数 $W_i$ | 累积重量分数 $I_i$ | 级分的平均分子量 $\overline{M}_i\times10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.0212 | 0.0106 | 样品太少 | 6 | 0.0870 | 0.3939 | 27.4 |
| 2 | 0.0888 | 0.0656 | 3.0 | 7 | 0.1368 | 0.5058 | 42.3 |
| 3 | 0.0960 | 0.1580 | 9.3 | 8 | 0.1624 | 0.6554 | 77.7 |
| 4 | 0.0722 | 0.2421 | 14.4 | 9 | 0.1750 | 0.8241 | 131.8 |
| 5 | 0.0722 | 0.3143 | 20.2 | 10 | 0.0884 | 0.9558 | 225.4 |

* 表中 $I(M)$ 的数据是根据式（5—16）计算得到的，级分的平均分子量是用粘度法测定的。

从积分分布曲线经过图解微分就可以得到微分分布曲线，但是应该注意图解微分的精确度是很差的。假如分级曲线能够精确地代表试样的分子量分布，则可计算出 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$。为了避免图解微分可能引起的误差，可以在 $I(M)$ 曲线上读出 $I=0.05$，0.15，0.25，…0.95 等十点的 $\overline{M}_i$ 值（即把试样分成十个假想的等重量的级分）就可由下式计算 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$

$$\overline{M}_w = 0.1\sum_{i=1}^{10}\overline{M}_i$$

$$\overline{M}_n = \frac{10}{\sum_{i=1}^{10}\frac{1}{\overline{M}_i}}$$

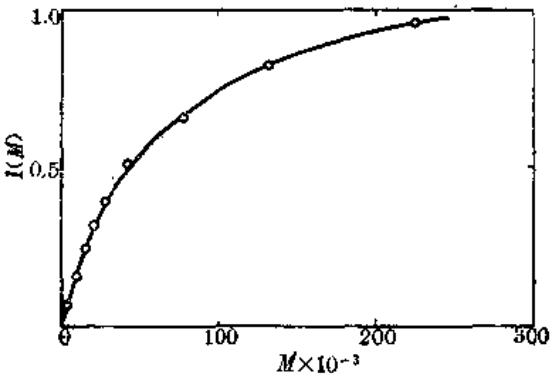


图 5-12 高密度聚乙烯的积分分布曲线

前面已经提到，分级法得到的级分仍有相当宽的分布，且不一定对称于其平均分子量，而且各级分的分子量分布相互交叠。因此前面所说的两点假定是简化的办法，用习惯法作图往往低估分子量大的尾端，然而由于计算方便人们还是经常采用的。

2. 董函数法[4]

另一种避免图解微分的方法是用实验的累积分布数据 $I(M)$ 来适应一个包含两个参数的分布函数，求出参数的数值，然后计算其微分分布函数和各种平均分子量。下面介绍一种用董履和函数处理分级数据的方法。

假定实验所得的数据符合董履和函数

$$I(M) = 1 - e^{-yM^s} \tag{5-17}$$

移项，两边取对数，

$$\log \frac{1}{1-I(M)} = \frac{y}{2.303} M^z$$

两边再取对数，

$$\log\log \frac{1}{1-I(M)}$$

$$= \log \frac{y}{2.303} + z \log M$$

以 $\log\log \frac{1}{1-I(M)}$ 对 $\log M$ 作图，可得一直线。例如，根据表5-1中的数据，按上述方法计算，所得数值列于表 5-2，由此数据作图，见图 5-13。由直线的截距和斜率可计算出董函数中的两个参数 $y$ 和 $z$，将 $y$ 和 $z$ 值代入式(5-2)，即可作出 $W(M)$ 对 $M$ 的微分分布曲线，见图 5-14。

**表 5-2 高密度聚乙烯级分的 $\log\{1/[1-I(M)]\}$ 值**

| 级分编号 | $1/[1-I(M)]$ | $\log 1/[1-I(M)]$ | 级分编号 | $1/[1-I(M)]$ | $\log 1/[1-I(M)]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | —— | —— | 6 | 1.650 | 0.2175 |
| 2 | 1.070 | 0.0295 | 7 | 2.024 | 0.3062 |
| 3 | 1.188 | 0.0747 | 8 | 2.902 | 0.4627 |
| 4 | 1.319 | 0.1203 | 9 | 5.685 | 0.7547 |
| 5 | 1.458 | 0.1638 | 10 | 22.62 | 1.354 |

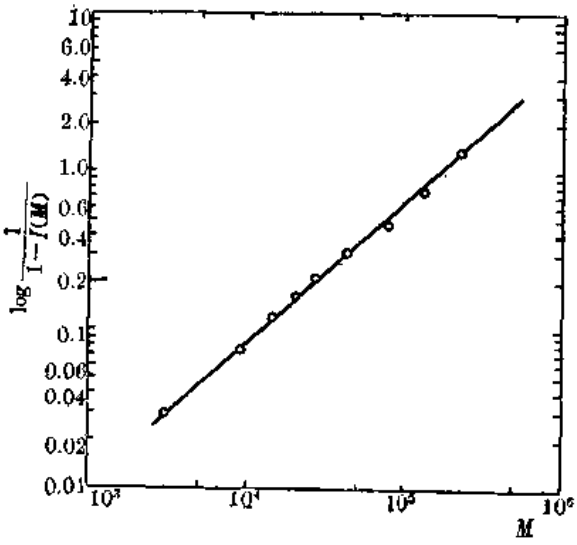



图 5-13 高密度聚乙烯的 $\log \frac{1}{1-I(M)}$ 对 $M$ 的双对数图

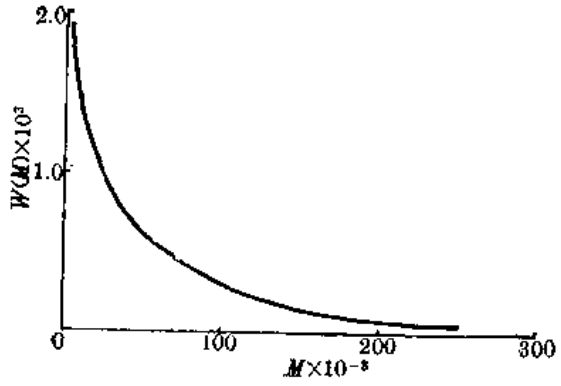



图 5-14 高密度聚乙烯用式 (5-2) 计算得到的微分分布曲线

有了 $y$ 和 $z$ 值就可以计算试样的 $\overline{M}_n$、$\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_\eta$，

利用这些经验函数来使实验的累积分布数据线性化，只能看作是一种方便的措施，并不一定反映真实分布，有削足适履的弊病。例如用董函数处理，有时得到两段直线，这不一定代表试样中两种分子量分布的叠加。如果用两个参数的分布函数来处理级分的分子量分布，然后再叠加，得到整个试样的分子量分布，比用两个参数的函数直接处理整个试样的分子量分布更合理也更灵活。

3. 董函数近似简化法

假定分级所得每个级分的分子量分布都能符合董函数，并假定每一级分的累积分数 $I(M)=0.5$ 处的分子量 $M_{1/2}$ 等于该级分的 $\overline{M}_w$ 或 $\overline{M}_n$，则

$$I(M)=1-e^{-yM^z}=0.5$$

$$y\overline{M}^z_{1/2}=0.693 \tag{5-18}$$

由 $\overline{M}_w=y^{-1/z}\Gamma(1+1/z)$，而 $\overline{M}_w=M_{1/2}$，那么

$$y\overline{M}_w^z=y\left[y^{-\frac{1}{z}}\Gamma\left(1+\frac{1}{z}\right)\right]^z=\left[\Gamma\left(1+\frac{1}{z}\right)\right]^z=0.693$$

由上式可求出 $z$ 值，将 $z$ 和 $\overline{M}_w$ 之值代入式 (5-18)，即可求出 $y$。有了 $y$ 和 $z$ 值，级分的分布就确定了。然后再把各个级分的分布叠加起来便可得到整个试样的分子量分布。

如果实验测得的级分的分子量是粘均分子量 $\overline{M}_\eta$，则令 $\overline{M}_{1/2}=\overline{M}_\eta$，

$$y\overline{M}_\eta^z=\left[\Gamma\left(1+\frac{a}{z}\right)\right]^{z/a}=0.693$$

从上式求出 $z$ 值，然后按同样方法计算 $y$ 值，得到级分的与整样的试样的分子量分布。

应用这种处理方法得到的试样的分布曲线，由于考虑了级分的分子量分布互相交叠，比习惯法更接近试样的实际情况。但计算很繁杂。

这方法还可作计算上的简化，因为各级分的分子量累积分布实际上与直线相差不远，在试样的分子量累积分布计算时首先必需考虑各级分分子量分布的交叠，而各级分所取的分布函数形式对结果的影响不大。因此除第一级分和最后级分以外，其它级分的累积分布均可采用直线近似。此直线的斜率若取董函数在累积重量分数 $I=1/2$ 处的斜率值，则此直线与 $M$ 轴的截距约为 $0.5M_{1/2}$。因此，即可通过每一级分的 $M$ 轴上的 $0.5M_{1/2}$ 与 $I=0.5$ 处划一直线作为此级分的累积分布的近似。第一级分和最后级分仍按董履和函数近似法计算，然后将各级分的分布加和得出试样的分布。

## 第三节 凝胶色谱法[5,6]

凝胶色谱法是一种新型的液体色谱 (Gel Permeation Chromatography 简称 GPC)。于1964年，由 J.C.Moore 首先研究成功[7]。这一技术不仅可用于小分子物质的分离和鉴定，而且可以用来分析化学性质相同分子体积不同的高分子同系物。由于可以用洗提剂的淋出体积作为相对标度以确定溶质的分子量，和用各种物理仪器作为浓度检测手段，使这一技术具有几项突出的优点。主要是操作简便，测定周期短，且数据可靠，重现性好。这样，凝胶色谱作为一种快速的分子量和分子量分布测定法，取得了很好的结果，被誉为近年来分子量分布测定技术中的一项重要突破。它的应用范围逐步从生物化学、高分子化学、有机化学向其它领域扩展，它已成为化学领域内一种重要的分离和分析手段。

### 5.3.1 基本原理

凝胶色谱的分离机理众说不一，有体积排除、限制扩散、与流动分离等各种解释。实验证明，体积排除的分离机理起主要作用。因此，这一技术又被赋予另一个名称——体积排除色谱 (Size Exclusion Chromatography，简称 SEC)。分离的核心部件是一根装有多

孔性载体的色谱柱，最先被采用的载体是苯乙烯和二乙烯基苯共聚的交联聚苯乙烯凝胶，凝胶的外观为球形，球的表面和内部含有大量的彼此贯穿的孔，孔的内径大小不等，孔径与孔径分布决定于聚合反应的配方和条件[7]。图 5-15 是这种凝胶切片的电子显微镜照片。随后又发展了许多其它类型的凝胶以及各种无机多孔材料，如多孔硅球和多孔玻璃等。柱子的材料可以采用玻璃或不锈钢。进行实验时，以待测试样的某种溶剂充满色谱柱，使之占据载体颗粒之间的全部空隙和颗粒内部的孔洞，然后把以同样溶剂配成的试样溶液自柱头加入，再以这种溶剂自头至尾淋洗，同时从色谱柱的尾端接收淋出液，计算淋出液的体积，并测定淋出液中溶质的浓度。自试样进柱到被淋洗出来，所接受到的淋出液总体积称为该试样的淋出体积。实验证明，当仪器和实验条件确定后，溶质的淋出体积与其分子量有关，分子量愈大，其淋出体积愈小。若试样是多分散的，则可按照淋出的先后次序收集到一系列分子量从大到小的级分。

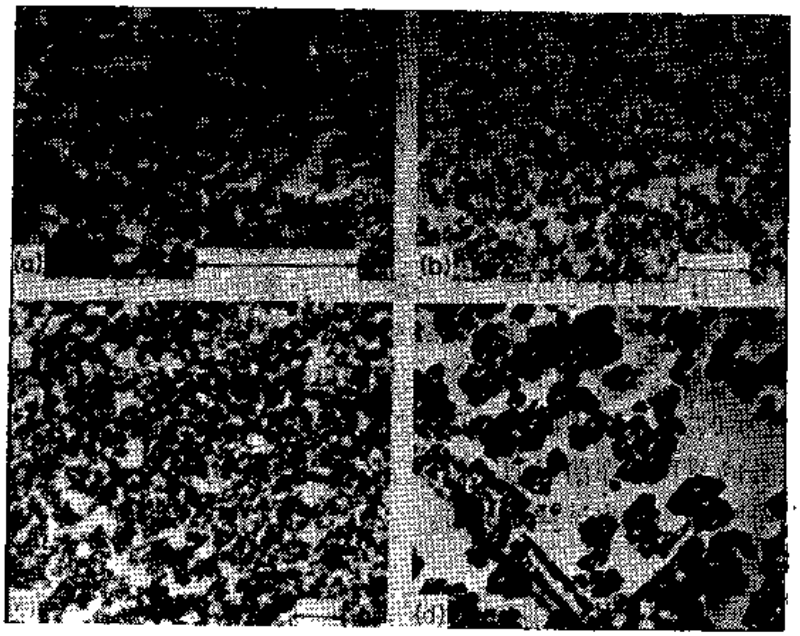


图 5-15　高度交联的聚苯乙烯凝胶切片的电镜照片

图中标尺的长度为 1μ

假定色谱柱的总体积为 $V_t$，它包括载体的骨架体积 $V_g$，载体内部的孔洞体积 $V_i$（所有孔的体积之和）和载体的粒间体积 $V_0$，即

$$V_t = V_0 + V_i + V_g \tag{5-19}$$

$V_0$ 和 $V_i$ 之和构成柱内的空间。对于溶剂分子来说，因它的体积很小，可以充满柱内的全部空间。$V_0$ 中的溶剂称为流动相，$V_i$ 中的溶剂称为固定相。对于高分子来说，情况有所不同。假若高分子的体积比孔洞的尺寸大，任何孔洞它都不能进入，那么它只能从载体的粒间流过，其淋出体积即是 $V_0$；假若高分子的体积很小，远远小于所有的孔洞尺寸，它在柱中活动的空间与溶剂分子相同，淋出体积应当是 $V_0+V_i$，假若高分子的体积是中等大小，而孔的形状是尺寸不等的锥体，则高分子可进入较大的孔，而不能进入较小的孔，或者说可进入锥体的底部而不能进入顶部。这样，它除了可以扩散至所有的粒间体积外，还可以进入载体的部分孔洞体积中去，它在柱中活动的空间增大了，因此其淋出体积必然大于 $V_0$，而小于 $V_0+V_i$。

现在我们用 $V_e$ 表示溶质的淋出体积，用 $K$ 表示孔体积 $V_i$ 中可以被溶质分子进入的部分与 $V_i$ 之比，称为分配系数，则

$$V_e=V_0+KV_i \tag{5-20}$$

$$K=\frac{V_e-V_0}{V_i} \tag{5-21}$$

从上述分析可知，对于特别大的溶质分子，$V_e=V_0$，$K=0$；对于特别小的溶质分子，$V_e=V_0+V_i$，$K=1$；对于中等的溶质分子，$V_e$ 在 $V_0$ 和 $V_0+V_i$ 之间，$1>K>0$。溶质分子的体积愈小，其淋出体积愈大。这种解释不考虑溶质和载体之间的吸附效应以及溶质在流动相和固定相之间的分配效应，其淋出体积仅仅由溶质分子尺寸和载体的孔尺寸决定，分离完全是由于体积排除效应所致，故称为体积排除机理。

如果溶质的分子量（即分子体积）不均一，当它们被溶剂携带着流经色谱柱时，就逐渐地按其体积的大小进行了分离。图 5-16 是凝胶色谱分离过程示意图。

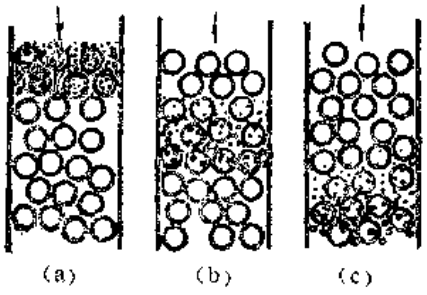



图 5-16 凝胶渗透色谱分离过程示意图
圆球表示载体颗粒，黑点表示溶质分子
(a) 试样的注入；(b) 淋洗；(c) 继续淋洗

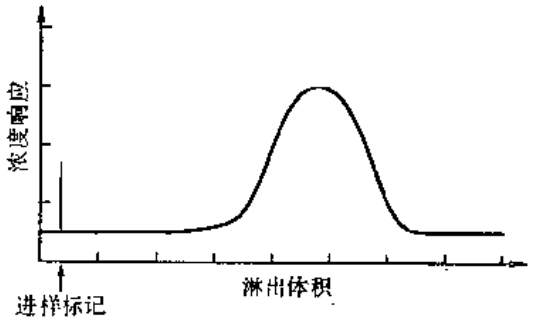



图 5-17 GPC 谱图

为了测定聚合物的分子量分布，不仅须要把它按照分子量的大小分离开来，还需测定各级分的含量和各级分的分子量。对于凝胶色谱来说，级分的含量即是淋出液的浓度，只要选择与溶液浓度有线性关系的某种物理性质，即可通过这种物理性质的测量以测定溶液的浓度。常用的方法是用示差折光仪测定淋出液的折光指数与纯溶剂的折光指数之差 $\Delta n$，以表征溶液的浓度。因为在稀溶液范围，$\Delta n$ 与溶液浓度 $C$ 成正比。此外尚有紫外吸收，红外吸收等各种类型的浓度检测器。图 5-17 是凝胶渗透色谱仪记录的 GPC 谱图，纵坐标是淋出液与纯溶剂折光指数之差，比例于淋出液的浓度。横坐标是淋出体积，它表征着分子尺寸的大小，所以 GPC 谱图反映试样的分子量分布。如果把谱图中的横坐标 $V_e$ 换算成分子量 $M$，就成为分子量分布曲线了。

关于级分的分子量测定，有直接法和间接法。直接法是在测定淋出液浓度的同时测定其粘度或光散射，从而求出其分子量。然而，这种仪器的设计和制造比较困难，尚未普遍应用。这种方法将在下一节中介绍。这里首先介绍广泛采用的间接法。

用一组分子量不等的、单分散的试样作为标准样品（简称标样），分别测定它们的淋出体积和分子量，则可确定二者之间的关系。实验表明，$\log M$ 对 $V_e$ 的图如图 5-18 所示，图中斜率为负值的一段直线称为分子量-淋出体积标定曲线，曲线方程为

$$\log M=A'-B'V_e \text{ 或 } \ln M=A-BV_e \tag{5-22}$$

式中 $A'$、$A$、$B'$、$B$ 为常数，其值与溶质、溶剂、温度、载体及仪器结构有关，可由图 5-18 中直

线的截距和斜率求得。有了分子量-淋出体积标定曲线，即可根据 $V_e$ 之值求出溶质的分子量 $M$，此法称为间接法。

从图 5-18 可见，$\log M - V_e$ 关系只在一段范围内呈直线，当 $M > M_a$ 时，直线向上翘，变得与纵轴相平行。这就是说，此时淋出体积与溶质的分子量无关。实际上，这时的淋出体积就是载体的粒间体积 $V_0$。因为分子量比 $M_a$ 大的溶质全都不能进入孔中，而只能从粒间流过，故它们具有相同的淋出体积。这意味着此种载体对于分子量比 $M_a$ 大的溶质没有分离作用，$M_a$ 称为该载体的渗透极限。$V_0$ 值即是根据这一原理测定的。另外，当 $M < M_b$ 时，直线向下弯曲，也就是说，当溶质的分子量小于 $M_b$ 时，其淋出体积与分子量的关系变得很不敏感。说明这种溶质分子的体积已经相当小，其淋出体积已经接近 $V_0 + V_i$ 值。用一种小分子液体作为溶质，其淋出体积可看作是 $V_0 + V_i$，由此可测 $V_i$ 值。显然，标定曲线只对分子量在 $M_a$ 和 $M_b$ 之间的溶质适用，这种载体不能测定分子量大于 $M_a$ 和小于 $M_b$ 的试样的分子量。故 $M_b$—$M_a$ 称为载体的分离范围，其值决定于载体的孔径及其分布。

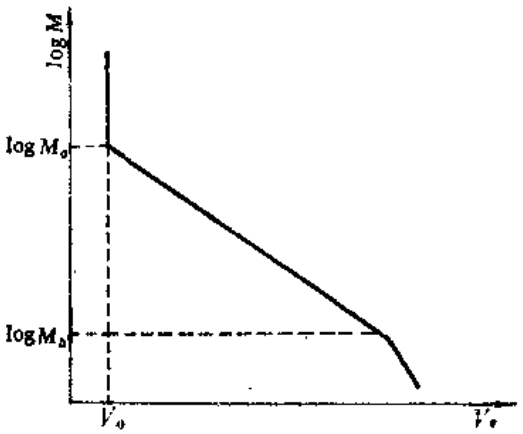



图 5-18　分子量—淋出体积标定曲线

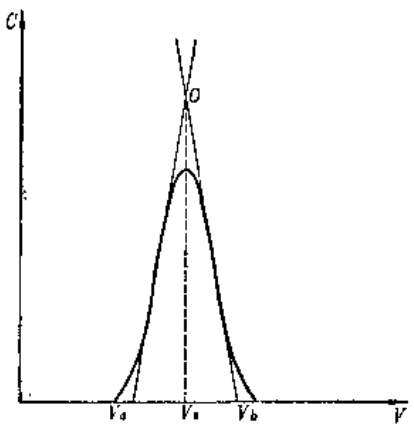



图 5-19　峰体积和峰宽的求法

关于淋出体积的测定，想来比较简单，然而，由于试样在柱中流动时会受各种因素的影响，以致使它沿着流动方向发生扩散，即使是分子量完全均一的试样，淋出液的浓度对淋出体积的 GPC 谱图中也会有一个分布，如图 5-19 所示。这一现象称为色谱柱的扩展效应，效应的大小与载体及仪器结构有关。通常把谱图的峰所对应的体积（简称峰体积）作为单分散试样的淋出体积。对于单分散试样，谱图总是对称的，可用正态分布函数处理。峰的两侧各有一个拐点，通过拐点作谱线的切线，两切线交于 $O$ 点，$O$ 点相对应的体积为峰体积，用 $V_e$ 表示。两切线分别与 $V$ 轴交于 $V_a$ 和 $V_b$ 两点，两点间的距离称为峰宽，用 $w$ 表示，即，$w = V_b - V_a$。

### 5.3.2　仪器

凝胶色谱仪由输液系统、进样器、色谱柱、浓度检测器、分子量检测器以及一些附属电子仪器组成。图 5-20 为中国科学院化学研究所 SN-01 型凝胶色谱仪流程示意图。

从贮液瓶出来的溶剂经加热式除气器除去所溶的气体后进入柱塞泵，由泵压出的溶剂再经过烧结不锈钢过滤器，通过两个控制阀分别进入参比流路和样品流路。在参比流路中，溶剂经参比柱、示差折光检测器的参比池进入废液瓶。在样品流路中，先经六通进样阀将试样的溶液送入色谱柱，随后流经示差折光检测器的样品池，最后经虹吸管排入废液瓶。

示差折光检测器将浓度检测信号输入记录仪，得到的是连续曲线。而虹吸管的作用是把连续流出的液体变成以间歇方式流出，虹吸管每排液一次，光电二极管就输入一个信号至记录仪，在淋出曲线上产生一相应标记。记录纸上记录的即是凝胶色谱图。

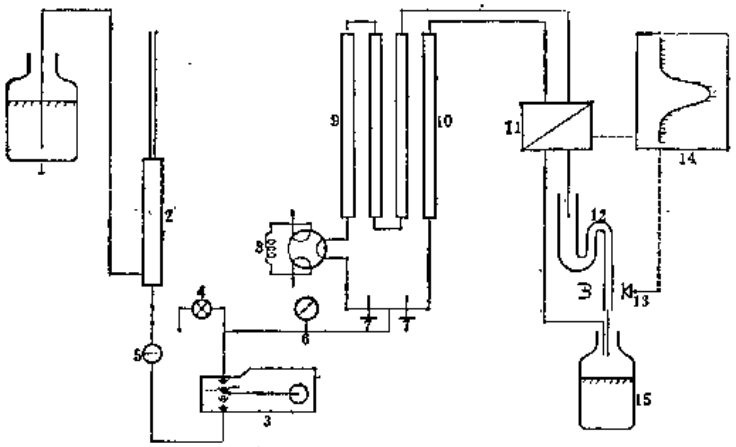



图 5-20　SN-01 型凝胶色谱仪流程示意图

1——贮液瓶；2——除气器；3——输液泵；4——放液阀；5——过滤器；6——压力表；7——调节阀；8——进样阀；9——样品柱；10——参比柱；11——示差折光检测器；12——虹吸切割器；13——光电二极管；14——记录仪；15——废液瓶

### 5.3.3　载体和色谱柱

载体是凝胶色谱产生分离作用的关键，载体的结构是影响仪器性能的主要因素，因此对载体要有一定的指标，除了要求有良好的化学稳定性和热稳定性、有一定的机械强度、不易变形、流动阻力小和对试样没有吸附作用外，要求载体的分离范围愈大愈好。分离范围是指图 5-18 中的 $M_a$ 与 $M_b$ 之间的范围，它取决于载体的孔径分布，孔径分布愈宽则分离范围也愈宽。为了加宽分离范围，有时可选用几种不同孔径分布的载体混合装柱；或将装有不同规格载体的色谱柱串联起来使用。

高分子的分离发生在 $V_0$ 和 $V_0+V_i$ 之间，$V_0$ 是柱内载体的粒间体积，它对分离是无效的，而且 $V_0$ 增大会使扩展效应增大，$V_i$ 是柱中载体内部的孔洞体积的总和，$V_i$ 愈大则可用于分离的容量愈大，因此要求色谱柱的固流相比 $V_i/V_0$ 愈大愈好。柱中载体装填得愈紧密则 $V_0$ 愈小，所以，一旦载体的品种选定后，还须考虑载体的颗粒大小和色谱柱内载体的堆积密度问题。当然，载体的粒度愈小，愈均匀，堆积得愈紧密，柱的分离效率愈高。

色谱柱的分离效率用单位柱长的理论塔板数 N 来表示。若某单分散试样流经长度为 $L$ 的色谱柱，其淋出体积为 $V_e$，峰宽为 $w$，则

$$N=\frac{16}{L}\left(\frac{V_e}{w}\right)^2 \tag{5-23}$$

同样，也可由色谱峰的半高宽 $w_{1/2}$ 按下式计算柱效

$$N=\frac{5.54}{L}\left(\frac{V_e}{w_{1/2}}\right)^2 \tag{5-24}$$

有时用 $N$ 的倒数来表示色谱柱的效率，称为等效理论塔板高度 (HETP)，简称板高($H$)。

$$\mathrm{HETP}=\frac{1}{N}=\frac{L}{16}\left(\frac{w}{V_e}\right)^2=\frac{L}{5.54}\left(\frac{w_{1/2}}{V_e}\right)^2$$

为衡量色谱柱的性能，除应考虑柱效以外，还要考虑它的分辨率。分辨率是色谱柱的柱效与分离能力的综合量度。若将分子量为 $M_1$ 与 $M_2$ 的两个单分散试样混合，测定其GPC谱图，如图5-21所示。设两试样的淋出体积分别为 $V_{e1}$ 与 $V_{e2}$，峰宽分别为 $w_1$ 与 $w_2$，则色谱柱的分辨率为

$$R=2\left(\frac{V_{e2}-V_{e1}}{w_1+w_2}\right)\Big/\log\frac{M_1}{M_2} \tag{5-25}$$

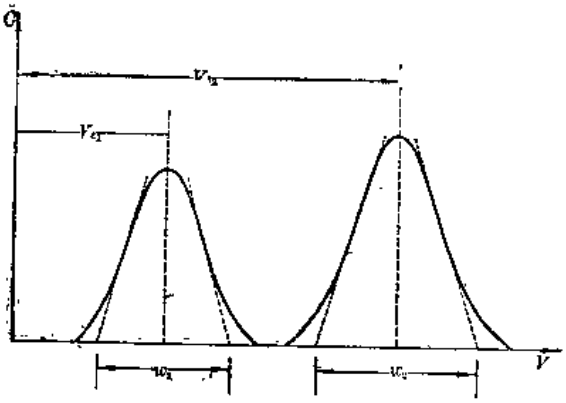


图5-21 GPC柱分辨率的测定

由上式可见，分辨率决定于两个因素，一个是分离能力，由 $V_{e2}$ 和 $V_{e1}$ 之差来量度；另一个是柱效，由 $w_1$ 和 $w_2$ 之值量度，其值愈小，柱效愈高。只有同时具有较高的分离能力和较高的柱效时，才能具有较高的分辨率。

为了提高色谱柱的分离能力，须设法提高其分离容量，固流相比 $V_i/V_0$ 即是分离容量的量度。这样，就要求孔内容积 $V_i$ 尽可能的大而粒间体积 $V_0$ 尽可能的小。表征 $V_i$ 的大小的一个参数称为孔容，即单位重量的载体所具有的孔体积。为减小 $V_0$，要求载体具有规则的外形（球形），均匀的粒度，细小的尺寸，而且在柱中紧密堆积。$V_0$ 减小的结果不仅对提高分离能力有利，同时也有利于提高柱效。分离能力的大小可由标定曲线（图5-18）的斜率判断，式（5-22）中的 $B$ 值愈小，分离能力愈大。在选择色谱柱时要注意这个问题。此外，应考虑的另一个问题是，所选柱子的分离范围不必太大，只要满足应用即可。因为分离范围增大将导致分离能力的降低。

### 5.3.4 高效凝胶色谱

近年来，凝胶色谱的载体和仪器有了长足的发展，出现了高速型、高压型和高效型的仪器。实际上，高压并不是所追求的目标，力求高效和高分辨率才是研究的目的，当然也应兼顾速度。为达到这个目的，载体颗粒的尺寸缩小到几十甚至几个微米，称为 $\mu$ 型凝胶。采用匀浆法高压装柱技术，使 $V_0$ 大为减小。当然，这难免使柱内的阻力增大。为保证有较大的流速，必须采用高压液泵驱动液体。这类仪器的柱效可高达每米20000块以上，流速从0.1至30毫升/分可调，泵压可达500公斤/厘米$^2$，分析一个样品的时间仅需几分钟至几十分钟。为了与早期的仪器相区别，给这类仪器一个新的名称，叫做高效凝胶色谱仪（High Performance Gel Permeation Chromatography），简称HPGPC。

HPGPC的工作原理与常效仪器相同，但对仪器各部件的性能有更高的要求。如液体输送系统不仅需要耐压，而且要求对各种液体在任何流速下都能提供恒定的流量。有优良的流速稳定性，以保证数据能重现。对进样器的要求是：无论柱头的压力多大，待测样品的溶液都能够定量地不被稀释地注于柱头。理想的检测器要求对待测试样在整个浓度范围内产生线性响应，不引起柱外扩散、具有非破坏性和一致性，产生可重现的、稳定的输出信号。并且，要求检测器具有高的灵敏度和低的噪音和漂移，又具有普遍的适用性。紫外吸收是目前使用最广泛的检测器。早期的为单波长或双波长紫外吸收检测器，近年来发展了波长可连续调节的紫外分光光度计检测器，它不仅可用于溶液浓度的检测，还可于停流

之后对某一个峰进行扫描，从而得到试样的紫外吸收光谱，借以判断试样的组成。有一种更新型的紫外分光光度计，可在不停流的条件下定时对淋出液进行扫描，并自动记录出紫外吸收值对淋洗时间与波长的三维淋洗谱图。见图 5-22 所示。图中横坐标是淋洗时间，45° 角的斜坐标是波长，纵坐标是紫外吸收值。每隔一定时间自动扫描一次，每次可得一条紫外吸收光谱曲线。由光谱的特征吸收峰可提供组成信息，峰的高度是浓度的表征。此图中显示的是五个化合物。这种检测器对组成分析特别有用。另外，还有示差折光检测器、荧光和电导率检测器等，各有一定的优越性，不再一一例举。应当指出的是，HPGPC 的一个重要特点是把多种检测器装置在同一台仪器上进行联用，以便从不同角度观察待测试样，以取得更为丰富的信息。这样，就扩大了这一技术的应用范围。

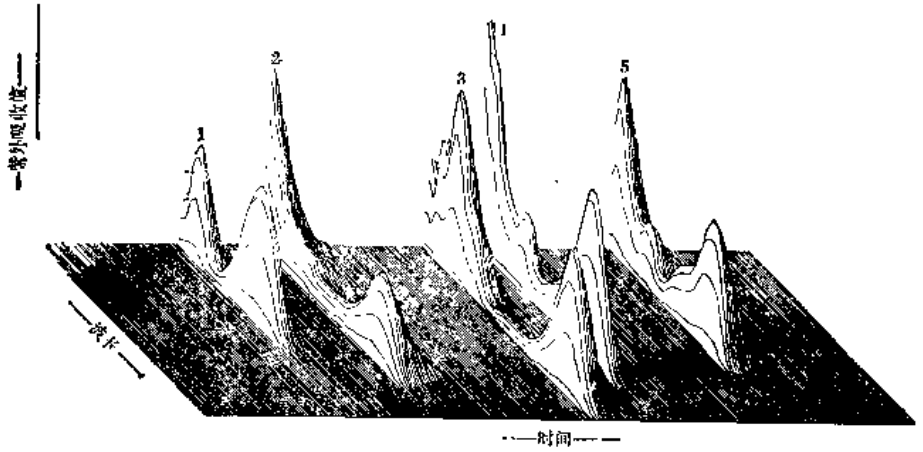



图 5-22　紫外吸收三维淋洗谱图示意

高效凝胶色谱的另一个重要特点是仪器的微机化，包括操作和控制系统的微机化和数据处理系统的微机化。甚至样品的过滤和注入都可由微机自动控制。这种技术不仅使仪器在自动化、高速化的方向上取得了大踏步的进展，而且使数据的可靠性也大大提高一步。

### 5.3.5　实验

实验的首要工作是选择合适的溶剂，最好能够溶解多种聚合物，避免改变分析对象时更换溶剂。因为仪器中接触溶剂的部件是用不锈钢制成的，因此凡是能腐蚀不锈钢的溶剂均不宜使用。为了保证有比较高的检测灵敏度，溶剂还应与检测器相匹配。如果用示差折光仪检测，要求溶剂的折光指数与被测试样的折光指数有尽可能大的差别。而如果用紫外吸收检测器的话，则要求在溶质的特征吸收波长附近溶剂没有强烈的吸收。

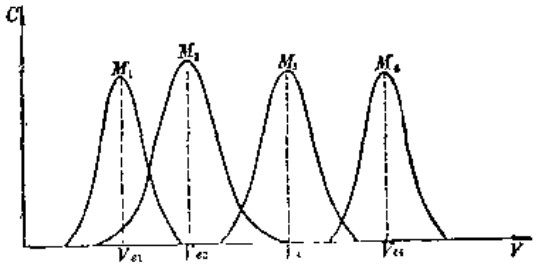



图 5-23　标样的谱图 $M_1>M_2>M_3>M_4$

对溶剂的其它物理常数的要求还有，熔点要在室温以下，沸点要高于实验温度 30 度以上。粘度要尽可能的小，以减小流动阻力。还要求溶剂毒性低，容易纯化，化学性质稳定。凝胶色谱中常用溶剂的物理常数列于表 5-3，聚合物的折光指数列于表 5-4。

实验的基础工作是确立分子量-淋出体积标定曲线。取一组分子量不同的单分散标准样品，精确测定其分子量，然后分别测定其淋洗谱图，得到图 5-23。用图 5-19 所示的方法

表 5-3 凝胶色谱常用溶剂物理常数*

| 溶剂 | 沸点 ℃ | 粘度 $c_P^{20°C}$ | $n_D^{20°C}$ | 紫外吸收上限纳米 |
|---|---|---|---|---|
| 四氢呋喃 | 66 | 0.51(25℃) | 1.4070 | 220 |
| 三氯代苯 | 213 | 1.89(25℃) | 1.5717 | |
| 邻二氯苯 | 180 | 1.26 | 1.5515 | |
| 甲苯 | 110.6 | 0.59 | 1.4961 | 285 |
| 二甲基甲酰胺 | 153 | 0.90 | 1.4280 | 295 |
| 环已烷 | 80.7 | 0.98 | 1.4262 | 220 |
| 三氯乙烷 | 73.9 | 1.20 | 1.4791 | 225 |
| 间二甲苯 | 139.1 | 0.86 | 1.4972 | 290 |
| 二氯六环 | 101.3 | 1.439 | 1.4221 | 220 |
| 二氯乙烷 | 84 | 0.84 | 1.4443 | 225 |
| 间甲酚 | 202.8 | 20.8 | 1.544 | |
| 苯 | 80.1 | 0.652 | 1.5011 | 280 |
| 二甲基亚砜 | 189 | | 1.4770 | |
| 过氯乙烯 | 121 | | 1.505 | |
| 邻氯苯酚 | 175.6 | 4.11 | 1.5473(40℃) | |
| 四氯化碳 | 76.8 | 0.959 | 1.4607 | 265 |
| 水 | 100 | 1.00 | 1.333 | |
| 三氯乙醇 | 73.6 | 1.20(38℃) | 1.291 | |
| 三氯甲烷 | 61.7 | 0.58 | 1.446 | 245 |
| 已烷 | 68.7 | 0.326 | 1.3749 | 210 |
| 二氯甲烷 | 40.0 | 0.440 | 1.4237 | 220 |

* 引自施良和，凝胶色谱法，1980，P.187。

表 5-4 一些聚合物的折光指数*

| 聚合物 | 折光指数 | 聚合物 | 折光指数 |
|---|---|---|---|
| 聚四氟乙烯 | 1.35 | 尼龙 11 | 1.52 |
| 聚三氟氯乙烯 | 1.42 | 聚乙烯(中密度) | 1.52 |
| 丙酸纤维素 | 1.46—1.49 | 丁苯嵌段共聚物 | 1.52—1.55 |
| 乙酸纤维素 | 1.46—1.49 | 聚氯乙烯 | 1.52—1.55 |
| 聚甲基戊烯 | 1.465 | 尼龙 66 | 1.53 |
| 乙基纤维素 | 1.47 | 尿醛树脂 | 1.54—1.56 |
| 缩醛均聚物 | 1.48 | 聚乙烯(高密度) | 1.54 |
| 丙烯酸酯 | 1.49 | 聚苯乙烯 | 1.57—1.60 |
| 硝化纤维素 | 1.49—1.51 | 聚碳酸酯 | 1.586 |
| 聚丙烯 | 1.49 | 聚砜 | 1.633 |
| 聚乙烯（低密度） | 1.51 | | |

* 引自施良和，凝胶色谱法，1980，P.187。

求出各标样的淋出体积 $V_e$，以各标样的 $\log M$ 对 $V_e$ 作图，可求出图中一段直线的方程式。这样，图和方程式是测定未知样品的分子量和分子量分布的依据。

阴离子聚合反应产物的分布很窄。因此，常常采用阴离子聚合的聚苯乙烯作为标样。由于各种高分子的柔顺性不同，分子量相同结构不同的高分子在溶液中的体积不一定相同，因此，用聚苯乙烯标定的校准曲线，对其它聚合物常常是不合适的，只能作为参考。因此要知道所研究的聚合物的分子量，还必须用该种聚合物的标样来标定分子量-淋出体积标定曲线。由于大多数聚合物还都不能用阴离子反应进行聚合，这些聚合物的标样，须要用分

级法制备。总之，目前用经典方法(即基于相平衡的分级方法)来测定聚合物的分子量分布已经丧失其优越性，但它作为标样的制备方法还有其存在的价值，它的优点是制备量可以很大。然而，这一方法有被制备型凝胶色谱取代的趋势。

至于所制标样的分子量是否均一，可根据分布曲线进行判断。或者测定其重均分子量 $\overline{M}_w$ 和数均分子量 $\overline{M}_n$，以估计其分布宽度。希望 $\overline{M}_w/\overline{M}_n<1.1$。有些标样的 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 可低至 1.03。

符合上述要求的聚苯乙烯标样不难得到。但是，要制备窄分布的而且被仔细表征的其它聚合物的试样并非易事。在多数情况下，聚苯乙烯的标定曲线对其它聚合物不适合。因此，人们试图寻找一个分子结构参数以代替分子量。希望用这一参数求出的标定关系对所有聚合物都普遍适用，称这一参数为普适标定参数[8,9]。围绕这一目的，曾有人建议用分子的伸直链长、均方末端距和无扰均方末端距做普适标定参数。但实验证明，这些参数的普适性并不好。比较成功的一个参数是分子的流体力学体积。根据体积排除的分离机理考虑，分离过程的控制因素应当与分子在溶液中的体积有关。由 Einstein 粘度公式

$$[\eta]=2.5\widetilde{N}\frac{V_h}{M}$$

式中 $V_h$ 是溶质分子的流体力学体积，$[\eta]$ 与 $M$ 之积与 $V_h$ 成正比。那么，$[\eta]M$ 有希望作为一个理想的普适标定参数。由聚苯乙烯得到的 $\log[\eta]M-V_e$ 标定曲线应该适用于各种不同的聚合物。的确，有大量实验支持上述预言。目前，流体力学体积是被广泛采用的普适标定参数。

虽然如此，必须指出，这一参数的普适性并非全如所料。尚有不少实验得到意外的结果。对于后一种情况的解释是：

1．若所用溶剂是溶质的不良溶剂，以致溶质与溶剂之间的亲和力小于溶质与载体之间的亲和力，则将导致溶质在固定相与流动相之间的分配效应，使溶质的实际淋出体积大于由体积排除效应所决定的淋出体积；

2．若溶剂的极性小于载体的极性，则可能导致载体对溶质的吸附效应，即使吸附很弱，也会使淋出体积增大；

3．若溶质和载体的相容性不好，则可产生载体对溶质的部分排除效应，使淋出体积减小。

这三种效应都会严重干扰凝胶色谱的分离机理，以致普适标定关系被破坏。此外，关于支化分子是否服从普适标定关系的问题也值得研究。总之，普适标定关系成立与否决定于溶质、溶剂、载体等的化学性质以及温度。这一方面的理论还很不完善，因此，对于特定的体系，必须经过实验证明，才能采用这一关系。

假定已经证明，在某种温度，用某种载体和溶剂，聚合物 $A$ 和 $B$ 符合普适标定关系。即是说，若用 $\log[\eta]M$ 对 $V_e$ 作图，$A$ 和 $B$ 的标定曲线重合，见图 5-24 $a$。那么对于给定的淋出体积，下式成立

$$[\eta]_A M_A=[\eta]_B M_B$$

而 $[\eta]_A=K_A M_A{}^{a_A}$，$[\eta]_B=K_B M_B{}^{a_B}$，以此关系代入上式，得

$$\log M_B=\frac{1+a_A}{1+a_B}\log M_A+\frac{1}{1+a_B}\log\frac{K_A}{K_B} \qquad (5\text{-}26)$$

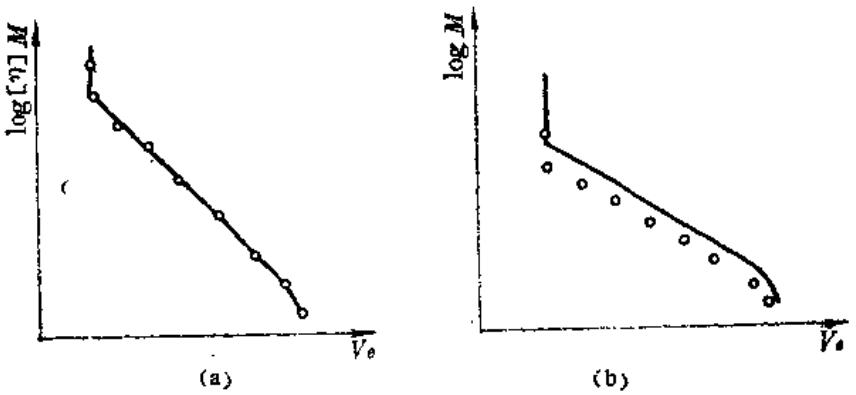



图 5-24　两种聚合物的普适标定曲线

线代表聚合物 A，点代表聚合物 B

(a) log[η]M－$V_e$ 曲线；(b) log M－$V_e$ 曲线

假定 $K_A$、$a_A$ 和 $K_B$、$a_B$ 之值已知，即可利用式 (5-26) 由聚合物 $A$ 的分子量-淋出体积标定曲线求得聚合物 $B$ 的分子量-淋出体积标定曲线，见图 5-24 b。

或者把上式改写如下

$$M_B=\left(\frac{M_A^{1+a_A}K_A}{K_B}\right)^{1/(1+a_B)} \tag{5-27}$$

假如 $a_B=a_A$，那么

$$M_B=\left(\frac{K_A}{K_B}\right)^{1/(1+a_B)}M_A=\overline{K}M_A \tag{5-28}$$

式中 $\overline{K}=(K_A/K_B)^{1/(1+a_B)}$，称为位移因子。上式表明，$A$ 与 $B$ 两种聚合物的流体力学体积标定曲线相互重合，而分子量标定曲线不重合，然而相互平行，只要用一个位移因子 $\overline{K}$ 就可由一种分子量换算成另一种分子量。

### 5.3.6　数据处理[10]

对于单分散试样，因其分子量是均一的，不存在分布和平均值问题，那么，只要测定 GPC 谱图，如图 5-19，求出 $V_e$ 值，即可根据图 5-18 的标定曲线求得其分子量。

对于多分散试样，常用的数据处理方法有两种。一种是根据实验得到的 GPC 谱图，选择能表示这种曲线的函数，作为分子量分布函数，再根据此函数求试样的各种平均分子量。另一种方法是根据所得到的若干表征试样的重量分数与分子量关系的实验点以计算试样的各种平均分子量。下面我们比较详细地介绍一下这两种方法。

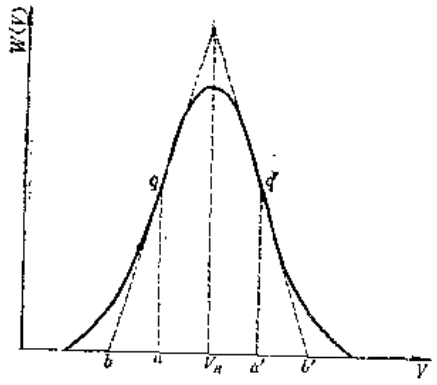



图 5-25　正态分布函数

在 GPC 谱图中，纵座标代表淋出液的浓度，即单位体积的溶液中溶质的重量，其值与试样的重量分数成比例，也是重量微分分布函数。横坐标是淋出体积，其值与分子量的对数值成比例。那么，GPC 谱图即可看作是以分子量的对数值为变量的微分重量分布曲线。另外，假定仪器没有扩展效应，而且聚合物试样的谱图是对称的，可以用正态分布函数来描述。

$$W(V)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}e^{-(V-V_R)^2/2\sigma^2} \tag{5-29}$$

式中 $V$ 为级分的淋出体积，$W(V)$ 为级分的重量微分分布函数，$V_R$ 为峰位淋出体积，又称保留体积。$\sigma$ 为标准偏差，它与峰底宽 $w$ 的关系为 $\sigma=w/4$。图 5-25 中的 $q$ 与 $q'$ 为拐点，$bb'$ 即是峰底宽。

为了求平均分子量，必须把分布函数的变数 $V$ 换成 $M$，可利用标定曲线的方程式（5-22）作这种变换。必须注意的是，要用自然对数表达式。在更换变量时还必须满足试样总量不变的条件，即

$$\int_0^\infty W(V)dV=\int_\infty^0 W(M)dM \tag{5-30}$$

$$\int_0^\infty W(V)dV=\int_0^\infty\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}e^{-(V-V_R)^2/2\sigma^2}dV \tag{5-31}$$

根据式 $\ln M=A-BV$，可导出下列关系

$$dV=-\frac{1}{B}\cdot\frac{dM}{M} \tag{5-32}$$

$$(V-V_R)^2=\frac{1}{B^2}(\ln M-\ln M_P)^2=\frac{1}{B^2}\ln^2\frac{M}{M_P} \tag{5-33}$$

式中 $M$ 与 $M_P$ 分别为淋出体积 $V$ 与 $V_R$ 所对应的分子量。将式 (5-31)—(5-33) 代入式 (5-30)，我们有

$$\int_0^\infty W(M)dM=\int_0^\infty\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma B}\frac{1}{M}e^{-(1/2\sigma^2B^2)\ln^2(M/M_P)}$$

显然

$$W(M)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma B}\frac{1}{M}e^{-(1/2\sigma^2B^2)\ln^2(M/M_P)}$$

令 $\beta=\sqrt{2}\sigma B$，代入上式，则可得

$$W(M)=\frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\frac{1}{M}e^{-(1/\beta^2)\ln^2(M/M_P)} \tag{5-34}$$

将变量 $V$ 换成 $M$ 后，正态分布函数的形式也改变了，我们称变换后的函数为对数正态分布函数［见式(5-3)］。根据这一函数可求试样的重均分子量 $\overline{M}_w$、数均分子量 $\overline{M}_n$ 和分散系数：

$$\overline{M}_w=\int_0^\infty MW(M)\,dM=\int_0^\infty\frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}e^{-1/\beta^2\ln^2(M/M_P)}\,dM=M_P\,e^{\beta^2/4}=M_P\,e^{\sigma^2B^2/2} \tag{5-35}$$

$$\overline{M}_n=\frac{1}{\int_0^\infty\frac{W(M)}{M}dM}=M_P\,e^{-\beta^2/4}=M_P\,e^{-\sigma^2B^2/2} \tag{5-36}$$

$$d=\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}=e^{\sigma^2B^2} \tag{5-37}$$

由以上公式可见，各种平均分子量只与峰值分子量 $M_P$ 和峰宽 $w$ 以及分子量-淋出体积标定曲线的斜率 $B$ 值有关，而与谱线的高度无关。因此，$W(V)$ 函数是否归一化不影响计算结果，也不必把浓度检测器的响应换算成绝对浓度，可直接由原始谱图进行计算，这给数据

处理带来很大方便。

由于仪器的扩展效应，使 GPC 谱图比实际的分子量分布要宽，在计算中必须进行改正。GPC 谱图的表观宽度是分子量分布宽度和仪器的扩展效应两种因素的综合表现，假定用 $\sigma^{*2}$ 代表谱线的表观方差；用 $\sigma^2$ 代表由于分子量分布所导致的方差，用 $\sigma_0^2$ 代表由于扩展效应所导致的方差，则三者有如下关系

$$\sigma^2=\sigma^{*2}-\sigma_0^2 \tag{5-38}$$

将式(5-38)代入式(5-35)—(5-37)，得

$$\overline{M}_w=M_P\,e^{\sigma^{*2}B^2/2}\,e^{-\sigma_0^2E^2/2} \tag{5-39}$$

$$\overline{M}_n=M_P\,e^{-\sigma^{*2}B^2/2}\,e^{\sigma_0^2B^2/2} \tag{5-40}$$

$$d=e^{\sigma^{*2}B2}\,e^{-\sigma_0^2B^2} \tag{5-41}$$

令改正因子

$$G=e^{\sigma_0^2B^2/2} \tag{5-42}$$

假如我们用 $\overline{M}_w^*$、$\overline{M}_n^*$ 和 $d^*$ 分别表示未进行扩展改正的表观重均、数均分子量和分散指数，即

$$\overline{M}_w^*=M_P\,e^{\sigma^{*2}B^2/2}$$

$$\overline{M}_n^*=M_P\,e^{-\sigma^{*2}B^2/2}$$

$$d^*=e^{\sigma^{*2}B^2}$$

那么，真实值

$$\overline{M}_w=\frac{\overline{M}_w^*}{G} \tag{5-43}$$

$$\overline{M}_n=\overline{M}_n^*G \tag{5-44}$$

$$d=\frac{d^*}{G^2} \tag{5-45}$$

这样，只要预先求出改正因子 $G$，即可由表观值计算 $\overline{M}_w$，$\overline{M}_n$ 和 $d$ 的真实值。

为了求 $\sigma_0^2$ 或者求 $G$ 值，最理想的方法是利用已知分子量分布的试样，(即 $d$ 已知)，测定其 GPC 谱图，求出 $d^*$，即可求得 $G$ 值。然而，$d$ 的准确测定很不容易。另外，有一个较为简便的方法，利用单分散的低分子化合物，测定其方差．因这种试样的分子量是均一的，$\sigma^2$ 为零，故其表观方差 $\sigma^{*2}$ 即是扩展方差 $\sigma_0^2$。不过，$G$ 值与分子量有一定关系，用低分子化合物求得的 $G$ 值对高分子化合物不一定适合，只能作半定量的计算。

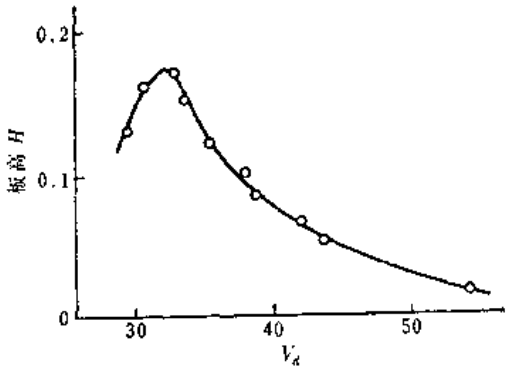



图 5-26　板高与保留体积的关系

董履和等曾采用逆流技术研究扩展效应与分子量的关系。原理是：选择一组平均分子量不等的标样，分别注入柱头，令它在选定的色谱条件下淋洗。当试样流至柱子的中部时，开启逆流阀，令它反向流动，随后测定色谱图。可以想象，如果没有扩展效应，色谱图应该没有分布，峰宽应趋近于零。所以，实际测得的分布应完全归因于扩展效应。实验结果是，板高随分子量的增加而增加，一直达到极大值为止。对分子量更高的试样，板高又要下降。见图 5-26 所示。这一现象说明，分子量愈大，扩展效应愈严重，扩展效应与渗透过程有关。当分子尺寸达到排斥极限

时，渗透过程不再起作用。因此，板高又复降低。

一旦有了 $\sigma_i^2$ 值或 $G$ 值，即可进行数据处理，具体步骤是：根据色谱柱的 $\log M$–$V_e$ 标定曲线，求出直线部分的斜率 $B'$，$B=2.303B'$，再由 GPC 谱图求得保留体积 $V_R$ 和表观峰宽 $w$，由图 5-18 求出 $V_R$ 所对应的分子量 $M_p$；根据 $\sigma^*=w/4$ 计算表观方差 $\sigma^{*2}$；再将这些数值代入式 (5-39)、(5-40) 和 (5-41)，即得式样的 $\overline{M}_w$，$\overline{M}_n$ 和分散指数 $d$。

在计算时，淋出液的体积可用绝对单位计数，也可用相对单位（序数）计数，只要 $\sigma$ 和 $B$ 的单位一致，对计算结果就没有影响。

以上用函数法处理数据的手续十分简便，不过，假若谱图不对称，不能用对数正态分布函数表达，或出现多峰，此法不能运用。此时，可用下述方法处理：

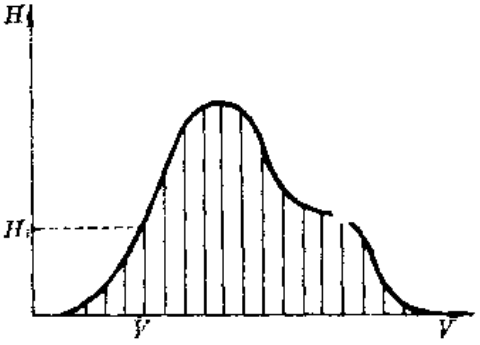


图 5-27　GPC 谱图割条

如果实验得到的是离散型的数据，或者当连续型的谱图不对称时，可以人为地将曲线切割成与纵坐标平行的长条（如图 5-27），把连续曲线化成离散型的点。图中横坐标是淋出体积，纵坐标 $H$ 是浓度检测器的响应值。假定把谱图切割成 $n$ 条（$n$ 一般为 15 至 20），每条宽度都相等，因此，相当于把整个样品分成 $n$ 个级分，每个级分的溶液体积相等而浓度和分子量不等，用 $V_i$ 表示第 $i$ 级分的淋出体积，通过标定曲线可以求出该级分的分子量 $M_i$。$H_i$ 为其浓度响应，因为各级分的溶液体积相等，故级分的重量 $w_i$ 与其浓度成正比，而浓度又比例于检测器的响应 $H_i$，所以，$w_i=kH_i$，$k$ 为比例常数，那么，级分的重量分数

$$W_i=\frac{w_i}{\sum_{i=1}^{n} w_i}=\frac{H_i}{\sum_{i=1}^{n} H_i} \tag{5-46}$$

有了各级分的分子量和重量分数，即可代入以下二式求 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$，

$$\overline{M}_w=\sum_{i=1}^{n} W_i M_i=\frac{\Sigma_i H_i M_i}{\Sigma_i H_i} \tag{5-47}$$

$$\overline{M}_n=\frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{W_i}{M_i}}=\frac{\Sigma_i H_i}{\Sigma_i \frac{H_i}{M_i}} \tag{5-48}$$

此法也有扩展效应的改正问题，与前者原理相同。此法的优点是可以处理任意图形的数据，缺点是计算繁琐。

以上介绍的是最基本的数据处理方法。另外，采用电子计算机，可以进行更加严格的处理。有些仪器附有数据处理机，计算十分方便。

## 第四节　凝胶色谱的特殊应用[11,12]

除了测定聚合物的分子量及分子量分布以外，凝胶色谱还有许多特殊应用，例如：

(1) GPC 与小角激光光散射联用，把相对法变成绝对法，不用标样直接测定试样的各种平均分子量，并可作扩展效应的校准与改正。

(2) GPC 与粘度或分子量测定相结合，可研究高聚物的长链支化度。

(3) 多重检测器 GPC，可用来测定共聚物和高分子共混物的组成分布。

(4) GPC 与自动粘度计联用，可直接测定淋出液中每个级分的极限粘数，利用普适标定关系求得级分的分子量及 Mark-Houwink 常数。

(5) 循环 GPC，可在不增加柱长与柱压的条件下令待测试样的溶液在 GPC 柱中多次淋洗，以提高柱子的分辨率。

(6) 制备 GPC，色谱柱具有很大的容量，采用较大的流速和进样量，按级分逐一收集被分离开来的试样，以制备少量的标准样品。

GPC 的特殊应用，远远不止这些，这里不再列举。这说明 GPC 具有多种功能，有着广阔的应用前景。下面，仅对前三项特殊应用作一些初步介绍。

### 5.4.1 凝胶色谱与小角激光光散射联用[13,14]

作为聚合物分子量及分子量分布的测定方法之一，凝胶色谱具有突出的优越性。但是，色谱柱对于多分散聚合物的分离作用是基于体积排斥机理，与分子量没有直接联系。欲测定未知试样的分子量，必须借助于分子量已准确测定的标准样品，给这一方法的应用带来了不便。若把小角激光光散射 (LALLS) 与凝胶色谱仪联用，在得到浓度谱图的同时，还可直接得到散射光强对淋出体积的谱图，从而计算出分子量分布曲线和整个试样的各种平均分子量。计算中不需要标准样品和标定曲线，使测定和计算工作大为简化。不仅如此，还扩大了凝胶色谱的应用范围，使之在聚合物的表征中发挥更大的作用。

#### 5.4.1.1 基本原理

自从将激光作为光散射仪的光源以后，使光散射技术发生了很大进步。由于激光具有强度高、单色性和准直性好等优点，以致可以在微量样品池里、用很稀的溶液和很小的散射角进行散射光强的测量，从而计算试样的重均分子量。简化了操作，提高了精度。正是由于这几个特点，使得 LALLS 有可能与 GPC 联用。联用的意思是将试样通过 GPC 柱进行分离，令淋出液通过常规的浓度检测器以测定其浓度，同时通过 LALLS 仪测量其散射光强。浓度和散射光强的信号都是连续测定的，根据需要把淋洗谱图分割成若干个区间，计算每个区间的重均分子量，把淋洗谱图转换成分子量分布曲线，进一步计算出整个试样的各种平均分子量。

LALLS 的测定原理与 4．2．6 节相同。然而，用 LALLS 单机测定分子量，需要根据式 (4-53) 对浓度外推，而联机测定只有一个浓度的数据，不能对浓度外推。那么，当选定样品、溶剂与温度后，预先用单机测定其浓度依赖性，求出该体系的第二维利系数 $A_2$。这样，即可由一个浓度的数据计算试样的分子量。我们把式 (4-53) 改写如下

$$M_i=\left[\frac{KC_i}{\Delta R_{\theta i}}-2A_2C_i\right]^{-1} \tag{5-49}$$

式中 $M_i$ 为第 $i$ 区间的试样的重均分子量；$\Delta R_{\theta i}$ 为剩余端利因子，可由式(4-57)计算；$C_i$ 为第 $i$ 区间的溶液浓度，可由浓度检测器的响应 $H_i$ 按下式计算

$$C_i=\frac{wH_i}{V_i\Sigma H_i} \tag{5-50}$$

式中 $w$ 为样品注入总重量，$V_i$ 为第 $i$ 区间的淋出液体积。

联机测定中还有几个应考虑的问题。首先，在式 (5-49) 中，$A_2$ 对试样的分子量有一定程度的依赖性。分子量分布愈宽，这种依赖性愈明显。通常可用下式表达

$$A_2 = EM^{-F} \tag{5-51}$$

若 $E$ 与 $F$ 值已知时，可编入计算程序。

其次，联机测量，LALLS 与浓度检测器的读数不同步。而是 LALLS 在前，浓度检测器在后，二者之间有一个时间滞后，其值决定于两检测器间的死体积和流速，必须准确测定。否则，两种信号不能准确对映，使计算结果产生错误。

另外，为提高实验精度，区间要划分得比较小，因此要求样品池具有较小的体积，通常为 10 微升。而且，样品池温度的控制要有足够的精度。

#### 5.4.1.2 测定聚合物的平均分子量及其分布

如前所述，通过 GPC 与 LALLS 联机实验可求得淋洗谱图中各区间试样的重均分子量 $M_i$ 及其相应的浓度 $C_i$。这样，即可由这两组数据求出整个试样的分子量分布曲线，并计算出试样的各种平均分子量及多分散指数。当然，为了提高自动化程度，全部计算工作都采用微机进行，直接打印出报告。计算中，整个试样的各种平均分子量 $\overline{M}_z$、$\overline{M}_w$ 与 $\overline{M}_n$ 都是根据 $M_i$ 计算的。因 $M_i$ 是重均值，因此总的重均分子量 $\overline{M}_w$ 是正确的。但是由 $M_i$ 值计算得到的 $\overline{M}_z$ 与 $\overline{M}_n$ 值的可靠性要受到GPC柱的扩展效应的影响。如果色谱柱有一定的扩展效应，计算的 $\overline{M}_n$ 值略偏高，$\overline{M}_z$ 值略偏低，分散指数 $d$ 略偏小。为了求得准确的数据，需作扩展效应改正（改正方法见后）。假若 GPC 柱的扩展效应不特别严重，则各项计算结果与真实值偏差不大。

#### 5.4.1.3 用未知试样测定 GPC 柱标定线

若仅为测定试样的平均分子量及其分布，在联机时无需借助于标定线。但为了精确测定或作深入的工作，需要求标定线。不过，这里不像 GPC 单机，只要几个分子量不同的试样即可，其分子量也不必事先测定。最简单的处理方法是，由各试样的峰位分子量 $M_P$ 和峰位淋出体积 $V_R$ 求标定线。假如试样的淋洗谱图符合对数正态分布，其 $M_P$ 可由下式计算

$$M_P = (\overline{M}_w \overline{M}_n)^{1/2} \tag{5-52}$$

式中 $\overline{M}_w$ 与 $\overline{M}_n$ 之值由联机直接测定，$V_R$ 的求法同 5.3.1 节。这样，由一组 $M_P$ 数据和一组 $V_R$ 数据即可求得 GPC 柱的标定线或标定方程式

$$\ln M = A - BV_R \tag{5-53}$$

上式表达了单分散试样的分子量与保留体积的关系。标定此式对所用的试样要求不很苛刻，只要其分布不是太宽，峰形对称，接近对数正态分布即可。如果 GPC 柱的扩展效应不很严重，不需要作改正。为了作精确的测定或进一步的工作，可按下一节的方法进行扩展效应改正。

#### 5.4.1.4 GPC 柱扩展效应的改正

在作扩展效应的改正以前，必须对色谱柱的扩展效应进行校准，求出扩展因子与保留体积的关系。然而，这是一个很困难的问题。以前虽有一些研究工作，都是采用一些比较

麻烦的办法。而且，窄分布样品分散系数的准确测定也并非易事。运用 GPC-LALLS 联机，以上问题都得到了很好的解决。

我们采用董履和积分方程表达 GPC 实验谱图 $F(V)$ 和试样的真实谱图 $W(V_R)$ 之间的关系

$$F(V)=\int_{V_R} W(V_R)\,G(V,\ V_R)dV_R \tag{5-54}$$

$G(V,V_R)$ 是仪器的扩展函数，代表保留体积为 $V_R$ 的单分散聚合物的实验谱图，$V$ 是实际淋出体积。假定 $G(V,\ V_R)$ 是高斯分布函数，利用式(5-53)可导出 $\overline{M}_w$ 及 $\overline{M}_n$ 与淋出体积间的关系

$$\overline{M}_w(V)=\frac{F(V-B\sigma_0^2)}{F(V)}\,e^{B^2\sigma_0^2/2}\cdot e^{A-BV} \tag{5-55}$$

$$\overline{M}_n(V)=\frac{F(V)}{F(V+B\sigma_0^2)}\,e^{-B^2\sigma_0^2/2}\cdot e^{A-BV} \tag{5-56}$$

$\sigma_0^2$ 是扩展因子，即扩展函数的方差，它是 GPC 柱扩展函数的量度。若 $F(V)$ 也符合高斯分布，用下式表达

$$F(V)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_T}\exp\left[-\frac{1}{2\sigma_T^2}(V-\overline{V})^2\right] \tag{5-57}$$

式中 $\overline{V}$ 为淋出体积的均值，$\sigma_T^2$ 为实验谱图的方差。由此式可导出

$$\ln\overline{M}_w(V)=A-\frac{\sigma_0^2}{\sigma_T^2}B\left[\overline{V}-\frac{1}{2}B(\sigma_T^2-\sigma_0^2)\right]-\frac{\sigma_T^2-\sigma_0^2}{\sigma_T^2}BV \tag{5-58}$$

$$\ln\overline{M}_n(V)=A-\frac{\sigma_0^2}{\sigma_T^2}B\left[\overline{V}+\frac{1}{2}B(\sigma_T^2-\sigma_0^2)\right]-\frac{\sigma_T^2-\sigma_0^2}{\sigma_T^2}BV \tag{5-59}$$

以上两式分别表达试样的 GPC 实验谱图中各区间的重均分子量和数均分子量与淋出体积的关系。从式中可见，当仪器与样品确定后，等号右边前两项与淋出体积无关，我们分别用 $A_w$ 和 $A_n$ 表示，第三项的系数分别用 $B_w$ 和 $B_n$ 表示，即

$$A_w=A-\frac{\sigma_0^2}{\sigma_T^2}B\left[\overline{V}-\frac{1}{2}B(\sigma_T^2-\sigma_0^2)\right] \tag{5-60}$$

$$A_n=A-\frac{\sigma_0^2}{\sigma_T^2}B\left[\overline{V}+\frac{1}{2}B(\sigma_T^2-\sigma_0^2)\right] \tag{5-61}$$

$$B_w=B_n=\frac{\sigma_T^2-\sigma_0^2}{\sigma_T^2}B \tag{5-62}$$

则式 (5-58) 与 (5-59) 可简写成

$$\ln\overline{M}_w(V)=A_w-B_wV \tag{5-63}$$

$$\ln\overline{M}_n(V)=A_n-B_nV \tag{5-64}$$

这样，只要从实验中能独立测出各区间的 $\overline{M}_w$ 或 $\overline{M}_n$ 及相应的淋出体积 $V$，以 $\ln\overline{M}_w$ 或 $\ln\overline{M}_n$ 对 $V$ 作图，其斜率就是 $B_w$ 或 $B_n$，其中 $B$ 与 $\sigma_T$ 值已知，由式 (5-62) 立刻可求得扩展因子 $\sigma_0^2$。GPC-LALLS 联机实验的特长就在于直接提供谱图各区间的 $\overline{M}_w$，即式 (5-49) 中的 $M_i$。因此，$\sigma_0$ 的测定问题得以解决。不仅如此，由分子量不同的试样可测得不同保留体积的扩展因子，以便研究扩展因子与保留体积的关系。这个在 GPC 研究中一向认为很麻烦的

问题得到了满意的解决。用 GPC-LALLS 联机实验所测得的 $\sigma_0^2$ 与保留体积的关系与董履和用逆流法所得到的关系大体相同。

因为扩展效应使谱图变宽，$\sigma_0>0$，由式 (5-62) 可知，$B_w<B$，见图 5-28。图中斜率较大的一条直线是由式 (5-53) 所表达的单分散试样的分子量-保留体积标定曲线。斜率较小的 7 条线是 7 个平均分子量不同的样品由联机测得的各区间的 $\overline{M}_w$ 与淋出体积 $V$ 的关系，即由式 (5-63) 所表达的实验曲线。扩展效应愈严重，$\sigma_0$ 愈大，$B_w$ 愈小。对于理想色谱柱，$\sigma_0=0$，则 $B_w=B$，即实验曲线与标定曲线斜率相等，实验曲线所覆盖的分子量范围可表征试样的分子量分布宽度。对于单分散试样，$\sigma_T=\sigma_0$，$B_w=B_n=0$，实验曲线为水平方向。如果既是单分散试样，又是理想色谱柱，则一根实验曲线退化成一个实验点。因此，可从这些分析当中凭直观初步估计试样的多分散性和色谱柱的扩展效应。

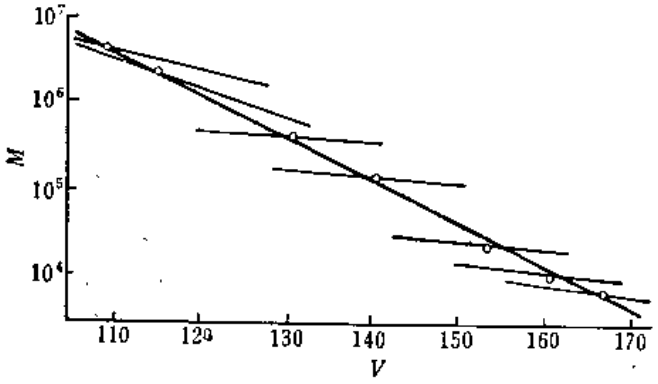


图 5-28 GPC 柱的标定曲线与实验曲线

有了扩展因子 $\sigma_0$ 与保留体积的关系，就可根据标定曲线与实验曲线的斜率对联机所打印出的整个试样的数均分子量和多分散系数进行改正，改正公式如下：

$$\overline{M}_n=\overline{M}'_n\exp\{-B\,B_w\,\sigma_0^2\}$$

$$d=\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}=\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}'_n}\exp\{B\,B_w\,\sigma_0^2\}$$

式中 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}'_n$ 分别是经改正的和未改正的数均分子量，$d$ 是改正后的多分散系数。

### 5.4.2 高聚物长链支化度的测定[15, 16]

分子链的支化结构是影响高聚物材料性能的重要因素之一。支化链一般分为长支链和短支链，长支链的长度与主链相当，短支链的长度则近似于较长的侧基。它们对高聚物材料性能的影响也各不相同。大量无规分布的短支链的存在能破坏高分子链的规整性，使其难于结晶甚至不能结晶，从而也影响到高聚物材料的密度、软化点和硬度等性质。长支链的存在对结晶性能无显著影响，但影响高分子的流动性能与加工性能，对力学性能的影响也很大。因此，高聚物长链支化度的测定在理论上和实际应用上都具有重要的现实意义。

#### 5.4.2.1 支化高分子的结构参数

支化高分子的结构非常复杂，表征其支化程度的参数有很多，各自从一个侧面描述支化分子结构，常用的参数有如下几种。

由于支化点的牵制，支化高分子链段的空间排布较线型高分子链段的排布紧密。当分子量相同时，支化高分子链的均方半径 $\overline{S_b^2}$ 小于线型高分子链的均方半径 $\overline{S_l^2}$，用 $g$ 表示二者的比值

$$g=\overline{S_b^2}/\overline{S_l^2} \tag{5-65}$$

$g$称为支化因子。显然，$g<1$，而且$g$值随分子中支化链数目的增加而减小，因此可用以描述分子的支化程度。$g$是分子中长支链数目的函数，函数形式与支化类型及多分散性有关。Zimm 与 Stockmayer 根据分子构象统计导出如下几个关系式，表达$\theta$条件下的$g_\theta$因子与每一分子中的支化点数目$m$（或重均支化点数目$m_w$）的关系

对单分散三官能度的支化链

$$g=\left[\left(1+\frac{m}{7}\right)^{1/2}+\frac{4m}{9\pi}\right]^{-1/2} \tag{5-66}$$

对单分散四官能度的支化链

$$g=\left[\left(1+\frac{m}{6}\right)^{1/2}+\frac{4m}{3\pi}\right]^{-1/2} \tag{5-67}$$

对多分散三官能度的支化链

$$g=\frac{6}{m_w}\left\{\frac{1}{2}\left[\frac{2+m_w}{m_w}\right]^{1/2}\ln\left[\frac{(2+m_w)^{1/2}+(m_w)^{1/2}}{(2+m_w)^{1/2}-(m_w)^{1/2}}\right]-1\right\} \tag{5-68}$$

对多分散四官能度的支化链

$$g=\frac{1}{m_w}\ln(1+m_w) \tag{5-69}$$

采用何式适当可根据支化反应机理加以判断。

这样，只要能测出$g$值，即可在上述4个公式中选择一个来计算$m$或$m_w$。不过，直接利用式（5-65）测$g$值是有困难的，因为均方半径的测定有许多复杂的问题。

线型高分子和支化高分子在链段密度分布上的差别除了影响其均方半径以外，也影响其流体力学性质，不过影响的程度是不相同的。因极限粘数与分子的流体力学体积成正比。故分子量相同的支化高分子的极限粘数必然小于线型高分子的极限粘数，在$\theta$条件下二者的比值用$G_\theta$表示

$$G_\theta=([\eta]_b)_\theta/([\eta]_l)_\theta \tag{5-70}$$

$G_\theta$与$g$之间存在着一定的关系

$$G_\theta=g^\epsilon \tag{5-71}$$

至于指数$\epsilon$应取何数值是一个值得研究的问题。有人认为：对于无规支化与星型支化分子，$\epsilon=1/2$；对于梳状支化分子，$\epsilon=3/2$。另一种观点是：对于轻度支化的无规支化物，$\epsilon=1/2$；对于高度支化的无规支化物，$\epsilon=3/2$。

由式（5-71），可从测定粘度着手测定$G_\theta$以计算$g$值。关于粘度是否一定需要在$\theta$条件下测定目前也没有定论。不过对于低支化度的试样，假定在良溶剂中所测得的G值与$G_\theta$相等，估计将不会引入大的误差。

另一个参数$\lambda$，称为支化频率，是单位分子量所含的支化点数，若分子量为$M$，则

$$\lambda=m/M \tag{5-72}$$

对多分散试样，用平均值

$$\overline{\lambda}=m_w/\overline{M}_w \tag{5-73}$$

临界分子量$M^*$。在支化高分子试样中同时含有部分线型分子，假定只有当分子量达到某一数值$M^*$以后才产生支化，小于$M^*$的是线型分子。$M^*$值随着支化度的增加而降低。

$\overline{M}_{bp}$ 是支化点间链的平均分子量，其值也是随着支化度的增加而降低。$\overline{M}^*$ 与 $\overline{M}_{bp}$ 的意义见图 5-29 所示。图中支化点的官能度 $f=4$。显然，支化分子的分子量服从如下关系

$$M=\overline{M}_{bp}[(f-1)m+1] \tag{5-74}$$

对于高度支化的分子，$m\gg1$，上式退化成

$$\overline{M}_{bp}=\frac{M}{(f-1)m}=\frac{1}{(f-1)\lambda} \tag{5-75}$$

对于无规支化结构，从统计观点可以看作是由星型支化分子连结而成。在星中，每一条臂长为 $\overline{M}_{bp}/2$。这样，$M^*$ 就是一个星单位的分子量

$$M^*=\frac{f}{(f-1)2\lambda} \tag{5-76}$$

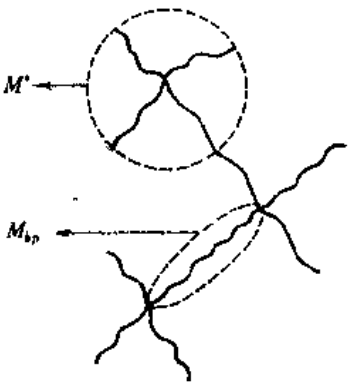


图 5-29 支化参数 $M^*$ 与 $M_{bp}$

当试样的分子量等于 $M^*$ 时，含有一个支化点。而分子量小于 $M^*$ 的所有分子都可认为是线型的。在 GPC 谱图中，可以把 $M>M^*$ 的淋洗曲线的累积分数看成是支化分子所占的重量分数，由此计算支化分子与线型分子的比例。这样，由 $\lambda$ 值能够求得无规支化高分子的三个重要参数：$M^*$，$\overline{M}_{bp}$ 与支化分子的百分含量。为比较各个样品的支化程度，这些参数必须一起考虑。

#### 5.4.2.2 高分子长链支化度的测定

为表征高分子长支链的支化程度，最直接的方法是，把试样经过仔细分级，分别测定各级分的分子量与极限粘数，作 $\log[\eta]$–$\log M$ 双对数图。对于线型试样，可得一直线；对于支化试样，当分子量较小时，曲线与线型试样一致，当分子量超过某一数值后，曲线向下弯曲。转折点所对应的分子量即是临界分子量 $M^*$，见图 5-30 所示。通过这些曲线可以计算各试样及各级分的支化参数 $G$，以 $G$ 作为支化度的量度，同时求得支化度分布。这种方法比较直观，也不需什么人为的假定。但由曲线的转折点确定 $M^*$ 很不敏锐，而且实验工作量很大。

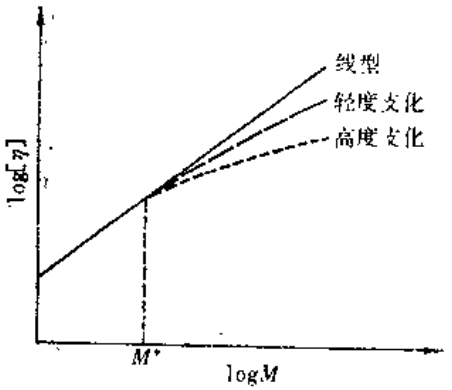


图 5-30 线型分子与支化分子的 $\log[\eta]-\log M$ 图

较为简便的是凝胶色谱与粘度测定相结合的方法。考虑到 GPC 测定分子量的基础是按照分子的体积将试样进行分离，与淋出体积直接相关联的是分子在溶液中的尺寸，因此分子是否支化应该在 GPC 行为上有所反映。于是，自 70 年代初期，开始把 GPC 技术应用于支化高分子的研究。

GPC 法测定高分子的支化度，基本假设是淋出体积仅与高分子的流体力学体积有关，不问是支化分子还是线型分子，都遵从同一的流体力学体积普适标定曲线。这样，当淋出体积相等时，线型高分子的 $[\eta]_l M_l$ 等于支化高分子的 $[\eta]_b M_b$ 值，即

$$[\eta]_l M_l=[\eta]_b M_b \tag{5-77}$$

线型分子的 Mark-Houwink 方程式为

$$[\eta]_l=K M_l^a \tag{5-78}$$

对于分子量等于 $M_b$ 的线型分子而言，其极限粘数为

$$[\eta]'_i = K M_b^{\alpha} \tag{5-79}$$

由式（5-71）可知

$$[\eta]_b = [\eta]'_i g^{\epsilon} \tag{5-80}$$

那么，以式（5-78）—(5-80）代入式（5-77），得

$$M_i^{1+\alpha} = M_b^{1+\alpha} g^{\epsilon} \tag{5-81}$$

式中 $g^{\epsilon} < 1$。显然，对于给定的淋出体积，必然是 $M_b > M_i$，而且其差值将随着支化度的增大而增大。根据式（5-81），选择适当的 $g$ 函数形式，可将线型分子的标定曲线转换成支化分子的标定曲线。如果 $\epsilon$ 取 1/2，$g$ 函数选用式(5-68)，令 $m_w = \lambda \overline{M}_w$，当 $\lambda$ 取不同数值时，可算得不同支化分子的标定曲线，如图 5-31。曲线表明，对于淋洗体积相同的试样，支化分子的分子量要大于线型分子的分子量。

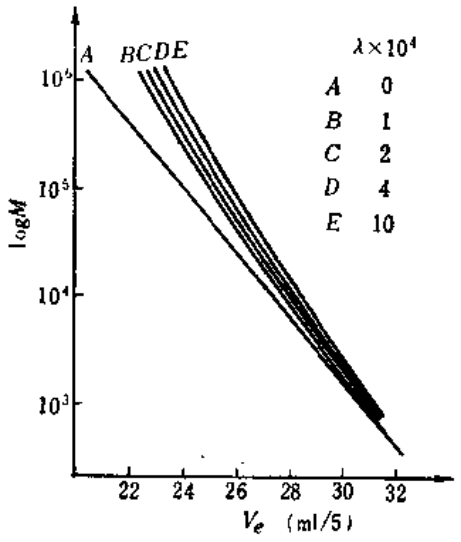



图 5-31 $\lambda$ 值对 GPC 标定曲线的影响

GPC 与粘度相结合测定支化度的步骤是：用线型分子的数据作普适标定曲线，令 $[\eta]M = J$，$\epsilon = 1/2$。在同样的条件下作支化试样的淋洗谱图并测定其极限粘数 $[\eta]_b$。以等体积间隔把谱图分割成若干个区间，每一区间的 $J$ 值可由线型分子的标定曲线求出。若以 $J_i$，$[\eta]_{bi}$ 与 $M_i$ 分别表示第 $i$ 区间的支化分子的 $J$，极限粘数与分子量，则

$$J_i = [\eta]_{bi} M_i \tag{5-82}$$

若以 $g_i$ 表示第 $i$ 区间的支化因子，以式（5-78）—(5-80）代入上式，得

$$J_i = K M_i^{1+\alpha} g_i^{1/2}$$

或

$$M_i = (J_i / K g_i^{1/2})^{1/(1+\alpha)} \tag{5-83}$$

对整个试样来说

$$[\eta]_b = \sum_i W_i [\eta]_{b_i} = \sum_i W_i J_i / M_i$$

$$= K^{1/(1+\alpha)} \sum_i W_i J_i^{\alpha/(1+\alpha)} g_i^{1/2(1+\alpha)} \tag{5-84}$$

$$\overline{M}_{w,b} = \sum_i W_i M_i = K^{-1/(1+\alpha)} \sum_i J_i^{1/(1+\alpha)} g_i^{1/2(1+\alpha)} \tag{5-85}$$

$$\overline{M}_{n,b} = 1/\sum_i \frac{W_i}{M_i} = 1/K^{1/(1+\alpha)} \sum_i W_i J_i^{-1/(1+\alpha)} g_i^{1/2(1+\alpha)} \tag{5-86}$$

式中 $W_i$ 是第 $i$ 区间的重量分数。如果 $g_i$ 值已知，即可由式（5-84)—(5-86）计算支化分子的 $[\eta]_b$，$\overline{M}_{w,b}$ 与 $\overline{M}_{n,b}$ 值。当 $g_i$ 是未知数时，采用式（5-68）与（5-72），把 $g_i$ 写成 $\lambda$ 与 $M_i$ 的函数，而 $M_i$ 又为式（5-83）表达，把这些关系一起代入式（5-84），然后选择 $\lambda$ 值进行迭代计算，使 $[\eta]_b$ 的计算值等于其测定值，从而定出 $\lambda$ 值。再由式（5-75）与（5-76）计算 $\overline{M}_{bp}$ 与 $M^*$ 以及支化分子的含量。并且，通过 $\lambda$ 值可由式（5-85）与（5-86）计算试样的重均分子量与数均分子量。

以上方法测得的 $\lambda$ 是平均值。如果用 GPC-LALLS 联机，可得每个区间的 $M_i$，再由式（5-83）计算各区间的 $g_i$ 值，如此可得支化度分布。

另外，还可将 GPC 与自动粘度计联机，直接测得每个区间的 $[\eta]_i$ 值，再利用 $J_i$ 值计算 $M_i$，进而求 $g_i$ 及 $g_i$ 分布。

总的说来，用 GPC 法测定高分子的支化度，实验工作量较小，虽然数据处理比较复杂，但借助于电子计算机，困难并不大。问题在于，所用的几个假定是有争议的。例如：$\epsilon$ 的取值、$g(\lambda, M)$ 函数的形式、线型分子的普适标定关系对支化分子是否适用等问题都是值得进一步研究的。

还有许多测定支化度的方法，都各具一定的特点，目前有关这一问题的研究十分活跃，这里不再多做介绍。

### 5.4.3 共聚物组成分布与分子量分布的测定[17,18]

共聚物除了分子量的多分散性以外，还有组成的多分散性。分子量分布和组成分布都是影响共聚物产品性能的重要因素。以往，进行共聚物组成分布研究的实验十分麻烦，首先用交叉分级法将待测试样分成很多级分，然后再借助于光谱、核磁共振谱、气相色谱等分析方法测定每个级分的组成。这种方法，不但实验需时很长，而且由于分级效果不佳，所得级分的分子量和组成都不是单分散的，因此测得的组成也只是每个级分的平均值，既不能得到正确的分子量分布，也不能得到满意的组成分布。自从应用凝胶色谱研究共聚物以后，不仅缩短了分析时间，而且提高了分离效率。将凝胶色谱配以光谱、核磁共振等方法，或直接在凝胶色谱仪中使用双检测器，如示差折光仪及紫外吸收光谱、示差折光仪及红外吸收光谱，就可以快速而细致地同时测定共聚物的组成分布及分子量分布。

下面将用双检测器凝胶色谱仪测共聚物组成分布的方法作一简单介绍。对检测器的要求视待分析共聚物而定，如果共聚物由 A 与 B 两种单体共聚而成，理想的检测器是，其一仅对 A 组分敏感，另一仅对 B 组分敏感。那么，问题将十分简单。将两检测器串联于 GPC 柱后．事先用 A 与 B 的均聚物分别标定其浓度与信号（峰面积）的关系，求出比例常数。然后分析共聚物，一次实验可同时得到两条浓度曲线，分别表达组分 A 与 B。由信号与浓度间的比例常数即可算得两种组分各在共聚物中的含量以及含量与淋出体积的关系。

然而，上述理想的检测器很难找到。对于丁二烯与苯乙烯共聚物，是采用示差折光仪与紫外吸收光谱双检测器凝胶色谱进行研究的。用四氢呋喃做溶剂，紫外检测器选用波长260纳米。这种波长的光线只能被含苯环的组分吸收，用以测定聚苯乙烯链段的浓度。而示差折光仪对两种组分都有响应，但灵敏度不同。图5-32是聚苯乙烯与聚丁二烯混合物的 GPC 曲线，两种均聚物的分子量均在 $4\times10^5$ 左右。RI 为示差折光仪信号，有两个峰，表明两种聚合物的峰位淋洗体积不相等。UV 是紫外吸收曲线，只有一个峰，是聚苯乙烯的信号。

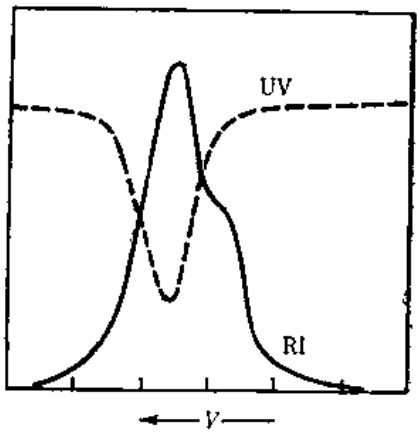


图 5-32 聚苯乙烯、聚丁二烯混合物的 GPC 曲线

组成分布的计算方法是，设

$$r_{UV}=K'_s G_s$$

$$(r_{RI})_s=K_s G_s$$

$$(r_{RI})_c = K_c G_c$$

$$(r_{RI})_b = K_b G_b$$

式中 $r_{UV}$ 与 $r_{RI}$ 分别为紫外及示差检测器的输出信号，$K'_s$，$K_s$，$K_c$ 与 $K_b$ 均为比例常数，$G_s$，$G_c$ 与 $G_b$ 为聚苯乙烯，丁苯共聚物及聚丁二烯的进样量（克数）。假定共聚物的比例常数 $K_c$ 与其组分的比例常数 $K_b$，$K_s$ 呈线性关系

$$K_c = (1-W_s)K_b + W_s K_s \tag{5-87}$$

$W_s$ 为聚苯乙烯链段在共聚物中的重量分数，$W_s = G_s/G_c$，

$$\frac{r_{UV}}{(r_{RI})_c} = \frac{K'_s G_s}{K_c G_c} = \frac{K'_s}{K_c} W_s \tag{5-88}$$

令 $R_i = r_{UV}/(r_{RI})_c$，式（5-87）与（5-88）联立，可得

$$W_s = \frac{R_i K_b}{K'_s - R_i(K_s - K_b)} \tag{5-89}$$

$K'_s$，$K_s$ 与 $K_b$ 值可从紫外检测器订定的聚苯乙烯溶液浓度的标定曲线以及示差检测器订定的聚苯乙烯溶液与聚丁二烯溶液浓度的标定曲线计算。然后将双检测器信号比 $R_i$ 值代入上式即得 $W_s$ 值，从而求得聚苯乙烯在丁苯共聚物中的含量以及这种含量与淋洗体积的关系。图 5-33 是用上述方法测得的自由基聚合的丁苯橡胶SBR的组成分布与 GPC 曲线。由图可见，其分子量分布较宽，但组成分布比较均匀，在很宽的范围内苯乙烯的含量都是 23.5%。

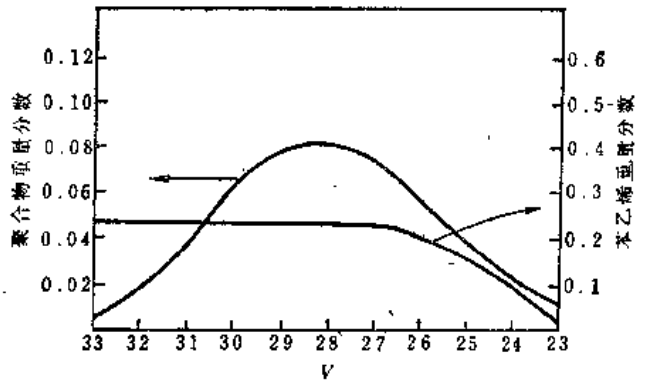



图 5-33　丁苯橡胶的组成分布及 GPC 曲线

下面，再介绍一下共聚物分子量分布的测定。由于共聚物组成的多分散性对高分子在溶液中的流体力学体积有影响，因此从 GPC 曲线计算共聚物的分子量分布，不能像处理均聚物一样直接采用以聚苯乙烯为基础的普适标定曲线。假定共聚物分子的流体力学体积可视为相应组成的均聚物分子的流体力学体积之和，并且假定均聚物的标定曲线的斜率相等，因此

$$\log M_c = W_s \log M_s + (1-W_s)\log M_b \tag{5-90}$$

式中 $M_c$ 为共聚物的分子量，$M_s$ 与 $M_b$ 分别是同一淋出体积的聚苯乙烯与聚丁二烯均聚物的分子量，$W_s$ 为聚苯乙烯组分的重量分数。这样，首先测出共聚物的组成分布曲线，再从两种均聚物的标定曲线上读出对应于淋洗体积 $V_e$ 值的 $M_s$ 与 $M_b$，则可从上式计算 $M_c$ 值，即可求得共聚物的分子量分布。

应当说明的是，目前有关计算共聚物分子量的基础是假定共聚物的分子尺寸是均聚物分子尺寸简单的加和，忽略了不同性质的链段之间的相互作用。这对于嵌段共聚物在某种近似的程度上可能合用。但在无规共聚物中，当引入少量第二单体时，分子链段间距离的变化就相当明显，变化的程度则视各组分链段间的相互作用而异，故此时不能忽视链段间相互作用的影响。

## 习题与思考题

(1) 分子量分布宽度指数和多分散系数的定义是什么？两者有何关系？并讨论它们与分子量分布宽度的关系。

(2) $w_i$, $W_i$, $W(M)$ 及 $I(M)$ 的物理意义是什么？写出它们与 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$ 的关系。

(3) 在相平衡理论中， $\gamma^*$, $f'/f$, $R$, $T_c$ 和 $\chi_{1c}$ 的物理意义是什么？并讨论 $T_c$ 与溶质的分子量以及 Flory 温度 $\theta$ 的关系。

(4) 用分级法将某聚乙烯试样分成 10 个级分，并测定了每个级分的重量和极限粘数，数据列于下表。已知粘度与分子量的关系式为 $[\eta]=1.35\times10^{-3}M^{0.63}$。请用习惯法作出该试样的累积重量分布曲线 $I(M)$-$M$，并用十点法求出其平均分子量 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$。

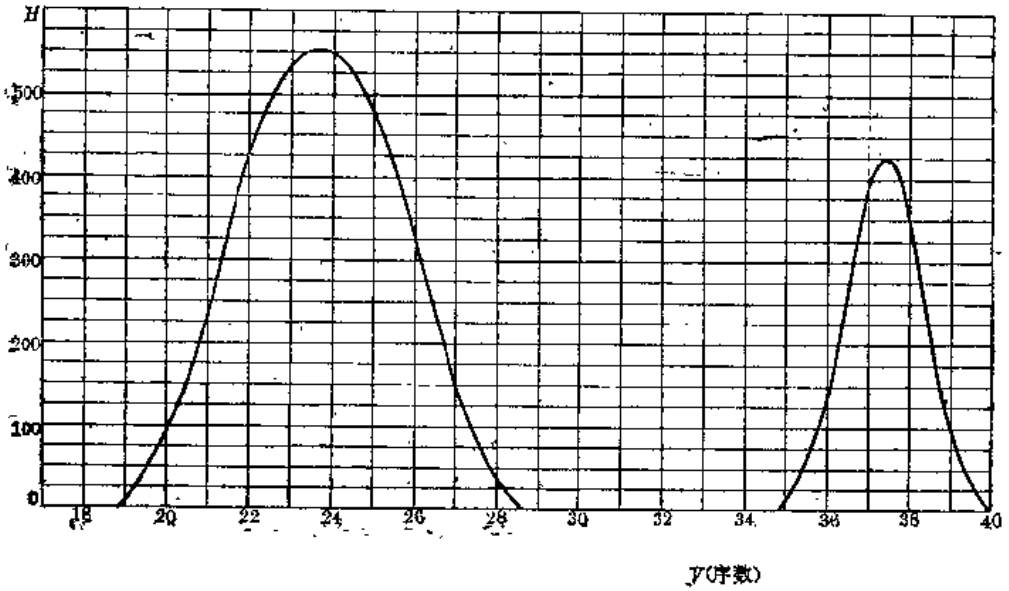
| 级分编号 | 重量分数 $W_i$ | $[\eta]_i$ | 级分编号 | 重量分数 $W_i$ | $[\eta]_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.090 | 0.18 | 6 | 0.164 | 0.96 |
| 2 | 0.078 | 0.38 | 7 | 0.106 | 1.31 |
| 3 | 0.051 | 0.46 | 8 | 0.184 | 1.75 |
| 4 | 0.090 | 0.57 | 9 | 0.034 | 2.14 |
| 5 | 0.104 | 0.75 | 10 | 0.096 | 2.51 |

(5) 今有一组聚砜标样，以二氯乙烷为溶剂，在 25℃ 测定 GPC 谱图，其分子量 $M$ 与淋出体积 $V_e$ 列于下表：

| $M\times10^{-4}$ | 38.5 | 27.4 | 22.0 | 10.6 | 7.12 | 4.50 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $V_e$ (序　数) | 18.2 | 18.2 | 18.5 | 20.8 | 21.8 | 23.6 |
| $M\times10^{-4}$ | 2.55 | 1.95 | 1.29 | 0.75 | 0.51 | |
| $V_e$ (序　数) | 25.0 | 26.4 | 27.7 | 29.2 | 29.6 | |

① 由表中数据作 $\log M-V_e$ 标定曲线，求出该色谱柱的死体积 $V_0$ 和分离范围。② 求出标定方程式 $\ln M=A-BV_e$ 中的常数 $A$ 和 $B$。③ 求在同样条件下测得的淋出体积为21.2的单分散聚砜试样的分子量。

(6) 有一多分散聚砜试样，在与习题 5 相同的条件下所测得的淋洗谱图画于下图左侧，正庚烷的谱图画于右侧。假定分子量的重量分布函数符合对数正态分布，请计算此聚砜试样的 $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ 和 $d$, 并求色谱柱的柱校（已知柱长为 2.24 米）。




(7) 假定 GPC 谱图符合正态分布，证明：① 当以 $V$ 为横坐标时，峰值分子量 $M_p=(M_n \cdot M_w)^{1/2}$；② 当以 $M$ 为横坐标时，峰值分子量 $M_{max}=M_p e^{-\beta^2/2}$。

(8) $H_i$ 是 GPC 谱图的纵坐标读数，在计算级分的重量分数时，通常可以用 $W_i=H_i/\Sigma H_i$，采用此式的充分必要条件是什么？并证明 $\overline{M}_n=\Sigma H_i/\Sigma(H_i/M_i)$，$\overline{M}_w=\Sigma H_i M_i/\Sigma H_i$。

(9) 由习题 6 中聚砜的 GPC 谱图以序数为单位把图切割成十个级分，读得各个级分的谱线高度 $H_i$，见下表：

| $V_i$ (序数) | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_i$ | 0 | 8 | 93 | 235 | 425 |

| $V_i$ (序数) | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_i$ | 535 | 550 | 480 | 325 | 150 | 38 | 0 |

根据习题 5 所作的标定曲线求各级分的分子量，并计算试样的 $\overline{M}_n$，$\overline{M}_w$ 和 $d$。

(10) 试比较凝胶色谱法和经典法两种测分子量分布方法的优缺点。

## 参 考 文 献

[1] Manfred J. R. Cantow, Polymer Fractionation, Academic Press, New York, (1967), Chapter E.

[2] 钱人元，高聚物的分子量测定，科学出版社，北京，(1958)，第六章。

[3] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1953), Chapter XIII.

[4] 应琦琮，钱人元，高分子通讯，5 (2)，77 (1963)。

[5] P. E. Slade, JR., Polymer Molecular Weights, Marcel Dekker, New York, (1975), Part 2, Chapter 6.

[6] 施良和等，凝胶色谱法，科学出版社，北京，(1980)。
[7] 复旦大学高分子化学教研组，高聚物的分子量测定，上海科学技术编译馆，(1965)，第22页。
[8] 董西侠，石油化工，7(3)，300 (1978)。
[9] J. V. Dawkins, Pure and Appl. Chem., 51 (7), 1473 (1979).
[10] 中国科学院吉林应用化学研究所高分子溶液组，石油化工，6 (5)，503 (1977)。
[11] L. H. Tung, Fractionation of Synthetic Polymers, Principles and Practices, Marcel Darkker, New York, (1977), Chapter 6.
[12] W. W. Yau, J.J. Kirkland, D. D. Bly, Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, Wiley-Interscience, New York, (1979).
[13] R. C. Jordan, J. Liquid Chromatography, 3 (3), 439 (1980).
[14] Zhi-Duan He, Xian-Chi Zhang, Rong-Shi Cheng, J. Liquid Chromatography, 5 (7), 1209 (1982).
[15] M. R. Ambler, J.Appl. Polym. Sci., 21, 1655 (1977).
[16] A. Rudin, V. Grinshpun and K. F. O'Driscoll, J. Liquid Chromatography, 7 (9), 1809 (1984).
[17] J. R. Runyon, D.E. Barnes, J. F. Rudd, and L. H. Tung, J. Appl. Polym. Sci., 13, 2359 (1969).
[18] H. E. Adams, Separation Science, 6, 259 (1971).

# 第六章　高聚物的分子运动

从前几章的讨论已经清楚，高聚物有着不同于低分子物质的结构特征，这是高聚物材料具有一系列优异性质的基础。然而微观结构特征要在材料的宏观物理性质上表现出来，则必须通过材料内部分子的运动。一种高聚物，结构不变，只是由于分子运动的情况不同，可以表现出非常不同的宏观性质。例如大家最熟悉的橡胶，常温下是柔软而富于弹性的材料，但是冷冻到摄氏零下100多度，便成了像玻璃一样硬而脆性的固体；室温时坚若玻璃的聚甲基丙烯酸甲酯，一旦温度升高到100摄氏度附近，能变得像橡皮一样柔软而富于弹性。在这两个例子中，高聚物的结构都没有改变，只是由于所处的温度不同，分子运动的状况也不同，材料所表现出来的宏观物理性质就大不相同。可见，为了研究高聚物的各种物理性质，仅仅了解高聚物的微观结构还是不够的，还要弄清楚高聚物内部分子运动的情况。只有通过对分子运动的理解，才可能建立起高聚物的结构与性能间的内在联系。分子运动是联系微观结构和各种宏观性质的桥梁。

因此，在分别讨论高聚物的力学和电学性能之前，在这一章中，我们将扼要介绍高分子的分子运动，以便在后面详细讨论高聚物材料性能时，作为联系已经建立起来的高聚物结构概念的基础。

作为对高分子分子运动扼要介绍的继续和深入，本章后两节将详细讨论高聚物的玻璃化转变和粘性流动。

## 第一节　高聚物的分子热运动[1-3]

### 6.1.1　高分子热运动的主要特点

高聚物的结构比低分子化合物要复杂得多，自然，其分子运动也更为复杂和多样化。就其运动的特点而论，可以归纳如下：

*运动单元的多重性*　高分子运动单元具有多重性，它可以是侧基、支链、链节、链段和整个分子等。除了整个分子可以像小分子那样作振动、转动和移动外，高分子的一部分还可以作相对于其他部分的转动、移动和取向。即使整个分子的质心不移动，它的链段仍可以通过主链单键的内旋转而达到移动。而整个高分子的移动，也是通过各链段的协同移动来实现的。按照运动单元的大小，可以把高分子的这些运动单元分为大尺寸和小尺寸两类，大尺寸运动单元指整个高分子链，小尺寸运动单元指链段、链节、支链和侧基。有时根据低分子的习惯，把整个高分子的运动称为布朗运动，各种小尺寸运动单元的运动则称为微布朗运动。

*高分子热运动是一个松弛过程*　在一定的外界条件下，高聚物从一种平衡状态，通过分子的热运动，达到与外界条件相适应的新的平衡态，这个过程是一个速度过程。由于高分子运动时运动单元所受到的摩擦力一般是很大的，这个过程通常是慢慢地完成的，因此，这个过程也称为松弛过程。

譬如取一段软聚氯乙烯塑料丝，用外力把它拉长 $\Delta x$，当外力除去后，它不会瞬时缩短，即 $\Delta x$ 不是立刻为零，而是开始缩短较快，然后缩短的速度愈来愈慢，以致缩短过程继续几昼夜或几星期，并且只有用精密的仪器才能测出。$\Delta x$ 随时间 $t$ 的变化如图 6-1 所示。这是因为塑料丝被拉长时，塑料分子也相应地从蜷曲状态被拉成伸展状态，一旦外力除去后，高分子链要从伸展状态回复到蜷曲状态，还要通过各种单元的热运动来实现，而各种运动单元的运动是一个松弛过程。根据图 6-1 曲线的形状，可知 $\Delta x$ 与 $t$ 的关系是指数关系

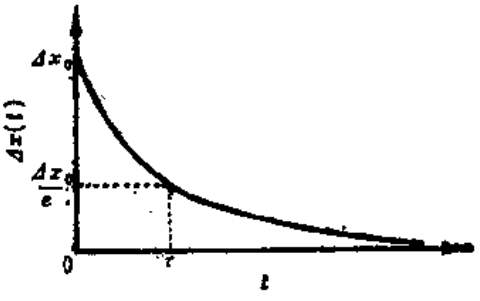


图 6-1　高聚物的松弛曲线

$$\Delta x(t)=\Delta x_0 e^{-t/\tau} \tag{6-1}$$

式中 $\Delta x_0$ 是外力未除去前橡皮增加的长度，$\Delta x(t)$ 是外力除去后，在 $t$ 时间测出的橡皮增加的长度，$\tau$ 是一常数。从式中可以看出，当 $t=\tau$ 时，$\Delta x(t)=\Delta x_0/e$，也就是说，$\tau$ 是 $\Delta x(t)$ 变到等于 $\Delta x_0$ 的 $1/e$ 倍时所需要的时间，$\tau$ 称为松弛时间。

松弛时间 $\tau$ 是用来描述松弛过程快慢的物理量。当 $\tau\to 0$ 时，则在很短的时间里，$\Delta x(t)$ 已达到 $\Delta x_0/e$，这意味着松弛过程进行得很快。低分子液体的松弛时间很短，约只 $10^{-9}$—$10^{-10}$ 秒，因而它的松弛过程几乎是在瞬时内完成的。在我们日常的时间标尺上，觉察不出低分子的松弛过程，总把它看作是瞬变过程。如果松弛时间长，即过程要经过很长的时间才能达到 $\Delta x_0/e$，就是说过程进行得很慢。因此，对指定的体系（运动单元），在给定的外力、温度和观察的时间标尺下，从一个平衡态过渡到另一个平衡态的快慢，取决于它的松弛时间 $\tau$ 的大小。

实际上每种高聚物的松弛时间不是一个单一的数值，由于运动单元的大小不同，松弛时间的长短也不一致，短的可以几秒钟，长的可达几天甚至几年。松弛时间的分布是很宽的，在一定范围内可以认为是一个连续的分布，常用“松弛时间谱”来表示。

松弛过程除了上述例子中的形变松弛过程外，还可以有应力松弛、体积松弛和介电松弛等。这些过程在后面的章节中都会提到。

*高分子热运动与温度有关*　温度对高分子的热运动有两方面的作用。一种作用是使运动单元活化。温度升高使高分子热运动的能量增加，当能量增加到足以克服运动单元以一定方式运动所需要的位垒时，运动单元处于活化状态，从而开始了一定方式的热运动。另一种作用是，温度升高使高聚物发生体积膨胀，加大了分子间的自由空间，它是各种运动单元发生运动所必须的。当自由空间大到某种运动单元运动所必须的大小后，这一运动单元便可以自由地迅速地运动。随温度的升高，这两种作用的结果，都加快松弛过程的进行，或者说，缩短了松弛时间。因此松弛时间与温度是有一定关系的。

对于高聚物中的许多松弛过程，特别是那些由于侧基运动或主链局部运动引起的松弛过程，松弛时间与温度的关系符合 Eyring 关于速度过程的一般理论，即

$$\tau=\tau_0 e^{\Delta E/RT} \tag{6-2}$$

式中 $\tau_0$ 是一个常数，$R$ 为气体常数，$T$ 是绝对温度，$\Delta E$ 就是松弛过程所需要的活化能，即相应运动单元活化所需要的能量。$\Delta E$的数值可以通过实验测得，方法是在各种温度下测定过程的松弛时间，作 $\ln\tau$ 对 $1/T$ 的图，由直线的斜率便可得到

$$\Delta E = R\frac{d\ln\tau}{d(1/T)} \tag{6-3}$$

从式（6-2）可以看出，如果高聚物体系的温度较低，运动单元的松弛时间τ就较长，因而在较短的时间内将观察不出松弛现象，只有在较长的时间内，才能觉察出松弛现象。但是如果温度升高，缩短了运动单元的松弛时间τ，就能在较短的时间内观察到松弛现象。

对于聚合物的另一类松弛过程，即由链段运动引起的玻璃化转变过程，式（6-2）已被证明是不适用的，$\ln\tau$ 对 $1/T$ 作图得不到直线，在这种情况下，松弛时间与温度的关系可用 WLF 半经验方程描述

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_s}\right) = -\frac{C_1(T-T_s)}{C_2+(T-{}_sT)} \tag{6-4}$$

式中 $\tau_s$ 是某一参考温度 $T_s$ 下的松弛时间，$C_1$ 和 $C_2$ 是经验常数。按照这一方程式，温度升高，松弛时间也将减小。

### 6.1.2 高聚物的力学状态和热转变

如果取一块非晶高聚物试样，对它施加一恒定的力，观察试样发生的形变与温度的关系，我们便会得到如图 6-2 中所示的曲线，通常称为温度形变曲线或热机械曲线。当温度较低时，试样呈刚性固体状，在外力作用下只发生非常小的形变；温度升到某一定范围后，试样的形变明显地增加．并在随后的温度区间达到一相对稳定的形变，在这一个区域中，试样变成柔软的弹性体，温度继续升高时，形变基本上保持不变；温度再进一步升高，则形变量又逐渐加大，试样最后完全变成粘性的流体。

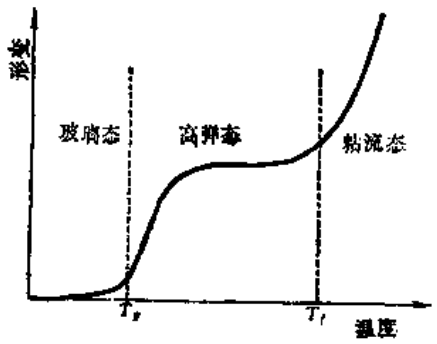


图 6-2 非晶态高聚物的温度形变曲线

根据试样的力学性质随温度变化的特征，可以把非晶态高聚物按温度区域不同划为三种力学状态——玻璃态、高弹态和粘流态。玻璃态与高弹态之间的转变，称为玻璃化转变，对应的转变温度即玻璃化转变温度，简称为玻璃化温度通常用 $T_g$ 表示。而高弹态与粘流态之间的转变温度称为粘流温度，用 $T_f$ 表示。

非晶高聚物随温度变化出现三种力学状态，这是内部分子处于不同运动状态的宏观表现。

在玻璃态下，由于温度较低（绝大多数非晶高聚物在 200 K 以下都处于玻璃态），分子运动的能量很低，不足以克服主链内旋转的位垒，因此不足以激发起链段的运动，链段处于被冻结的状态，只有那些较小的运动单元，如侧基、支链和小链节能运动，因此高分子链不能实现从一种构象到另一种构象的转变，也可以说，链段运动的松弛时间几乎为无穷大，它大大地超过了实验测量的时间范围。此时高聚物所表现的力学性质和小分子的玻璃差不多。当非晶态高聚物在较低的温度下受到外力时，由于链段运动被冻结，只能使主链的键长和键角有微小的改变（如果改变太大就会使共价键破坏），因此从宏观上来说，

高聚物受力后的形变是很小的，形变与受力的大小成正比，当外力除去后形变能立刻回复。这种力学性质称虎克型弹性，又称普弹性，非晶态高聚物处于具有普弹性的状态，称为玻璃态。

随着温度的升高，分子热运动能量逐渐增加，当达到某一温度时，虽然整个分子的移动仍不可能，但分子热运动的能量已足以克服内旋转的位垒，这时链段运动被激发，链段可以通过主链中单键的内旋转不断改变构象，甚至可使部分链段产生滑移（图6－3），也就是说，当温度升高到某一温度，链段运动的松弛时间减少到与实验测量时间同一个数量级时，我们便可以觉察到链段的运动了，高聚物便进入了高弹态。

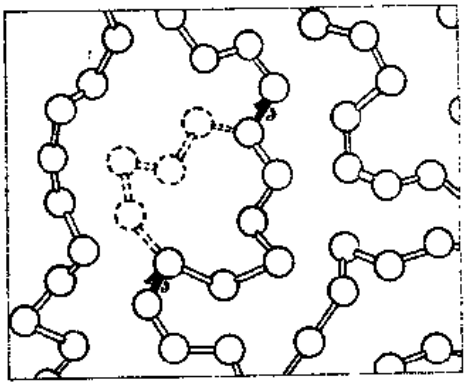


图 6-3 链段运动示意图

在高弹态下，高聚物受到外力时，分子链可以通过单键的内旋转和链段的改变构象以适应外力的作用。例如受到拉伸力时，分子链可从蜷曲状态变到伸展状态，因而表现在宏观上可以发生很大的形变。一旦外力除去，分子链又要通过单键的内旋转和链段运动回复到原来的蜷曲状态(因为蜷曲状态的熵比伸展状态大)，在宏观上表现为弹性回缩。由于这种变形是外力作用促使高聚物主链发生内旋转的过程，它所需的外力显然比高聚物在玻璃态时变形（改变化学键的键长和键角）所需要的外力要小得多，而变形量却大得多，这种力学性质我们称之为高弹性，它是非晶高聚物处在高弹态下的特有的力学特征。这是两种不同尺寸的运动单元处于两种不同的运动状态的结果：就链段运动来看，它是液体，就整个分子链来看，它是固体，所以这种聚集态是双重性的，既表现出液体的性质，又表现出固体的性质。高弹性的模量为$10^5$—$10^7$帕斯卡($10^6$—$10^8$达因/厘米$^2$)，比普弹性的模量$10^{10}$—$10^{11}$帕斯卡($10^{11}$—$10^{12}$达因/厘米$^2$)小得多，高弹形变为100—1000%，比普弹形变0.01—0.1%大得多。

温度继续升高，不仅链段运动的松弛时间缩短了，而且整个分子链移动的松弛时间也缩短到与我们实验观察的时间同数量级，这时高聚物在外力作用下便发生粘性流动，它是整个分子链互相滑动的宏观表现。这种流动同低分子液体流动相类似，是不可逆的变形，外力除去后，变形不再能自发回复。

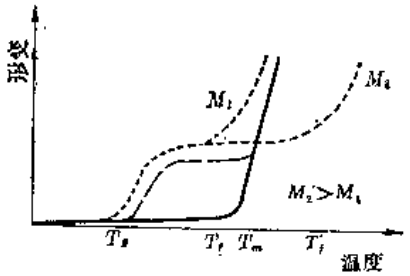



图 6-4 晶态和非晶态高聚物的温度形变曲线

……非晶高聚物；

——轻度结晶高聚物；　　——结晶高聚物

对于晶态高聚物，由于其中通常都存在非晶区，非晶部分在不同的温度条件下，也一样要发生上述两种转变。然而，随着结晶度的不同，结晶高聚物的宏观表现是不同的。在轻度结晶的高聚物中，微晶体起着类似交联点的作用，这种试样仍然存在明显的玻璃化转变；当温度升高时，非晶部分从玻璃态变为高弹态，试样也会变成柔软的皮革状。例如增塑的聚氯乙烯在室温时，就是处于这种力学状态，由于其轻度的结晶，使柔软的聚氯乙烯薄膜不会发生很大的形变和蠕变。随着结晶度的增加，相当于交联度的增加，非晶部分处在高弹态的结晶高聚物的硬度将逐渐增加，到结晶度大于

40%后，微晶体彼此衔接，形成贯穿整个材料的连续结晶相，此时结晶相承受的应力要比非结晶相大得多，使材料变得坚硬，宏观上将觉察不到它有明显的玻璃化转变，其温度形变曲线（图6－4）在熔点以前不出现明显的转折。结晶高聚物的晶区熔融后，是不是进入粘流态，要视试样的分子量而定。如果分子量不太大，非晶区的粘流温度 $T_f$ 低于晶区的熔点 $T_m$，则晶区熔融后，整个试样便成为粘性的流体；如果分子量足够大，以致子 $T_f > T_m$，则晶区熔融后，将出现高弹态，直到温度进一步升高到 $T_f$ 以上，才进入粘流态。从加工成型的角度来看，后一种情况通常是不希望的，因为这样的高聚物需要提高加工温度，而且在高温下出现高弹态，将给加工成型带来麻烦，正是这个原因，结晶高聚物的分子量通常应控制得低一些，下限一般以满足机械强度的要求为度。

### 6.1.3 高聚物的次级松弛

在玻璃化温度以下，高聚物的整链和链段运动被冻结了，但是多种小尺寸的运动单元仍能运动，因为它们运动所需要的活化能较低，可以在较低的温度下被激发。自然，随着温度的升降，这些小尺寸运动单元同样也要发生从冻结到运动或从运动到冻结的变化过程，这些过程当然也是松弛过程，通常称为高聚物的次级松弛过程，以区别于发生在玻璃化转变区的主要松弛过程。

高聚物的小尺寸运动单元包括侧基、支链、主链或支链上的各种功能团、个别链节和链段的某一局部。依照它们的大小和运动方式的不同，运动所需要的活化能也不同，因此与之对应的松弛过程将在不同的温度范围内发生。伴随着这些过程，高聚物的某些物理性质也将发生相应的变化。例如比较精细地测量高聚物的比容或膨胀系数随温度的变化，可以发现在玻璃化温度以下，比容-温度曲线还有几处较小的转折，膨胀系数-温度曲线则出现几个小小的波动，它们都指示着次级松弛过程的存在。不同高聚物的次级松弛过程的数目和发生这些松弛过程的温度范围各不相同，这决定于高聚物的结构。因此，对次级松弛过程的研究，是通过分子运动探索高聚物的结构与性能之间内在联系的有效途径，具有重要的理论意义。

高聚物发生次级松弛过程时，其动态力学性质和介电性质等有较为明显的变化，因此，动态力学性质测量和介电性质测量是检测和研究次级松弛过程的较有力的手段。关于高聚物次级松弛的更详细的内容，将在第七、八章中讨论。

## 第二节 高聚物的玻璃化转变[1-12]

### 6.2.1 玻璃化转变现象和玻璃化温度的测量

玻璃化转变是高聚物的一种普遍现象，因为即使是结晶高聚物，也难以形成100%的结晶，总有非晶区存在。在高聚物发生玻璃化转变时，许多物理性能发生了急剧的变化，特别是力学性能。在只有几度范围的转变温度区间前后，模量将改变三到四个数量级（图6－5），使材料从坚硬的固体，突然变成柔软的弹性体，完全改变了材料的使用性能。作为塑料使用的高聚物，当温度升高到发生玻璃化转变时，便失去了塑料的性能，变成了橡胶；而作为橡胶使用的材料，当温度降低到发生玻璃化转变时，便丧失橡胶的高弹性，变成硬而脆的塑料。因此，玻璃化转变是高聚物的一个非常重要的性质。研究玻璃化转变现象，

有着重要的理论和实际意义。

应该指出，玻璃化转变并不是高聚物特有的现象。除了高聚物之外，范围非常广泛的许多其他物质也呈现同样的玻璃化转变现象。这些物质归类汇总于表 6-1 中。可以看到，二氧化硅等含有三或四价原子的化合物可以形成网状的结构，因而具有很高的玻璃化温度。引入网改性剂，部分网点被破坏。如 $SiO_2$ 中引入 $Na_2O$ 时，

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-+Na_2O\longrightarrow 2-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O^-Na^+$$

随着 $Na_2O$ 的增加可形成线型的链段，至等摩尔比混合时，甚至会形成线型的聚合物

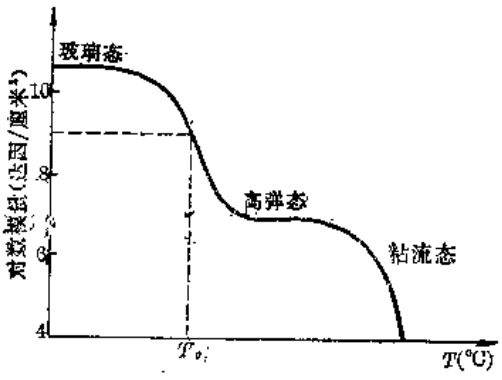


图 6-5 非晶高聚物的模量-温度曲线

**表 6-1 呈现玻璃化转变现象的物质类型**

| 物质类型 | 举例 | 玻璃化温度举例 |
|---|---|---|
| 一、网状玻璃 | $SiO_2$, $B_2O_3$, $P_2O_5$, $As_2O_3$, …… | $SiO_2$ ~ 1200℃ |
| 二、改性网 | $SiO_2+Na_2O$, $P_2O_5+K_2O$, …… | 钠钙玻璃～500℃ |
| 三、线型或支化聚合物 | PS, PE, …… | PS～100℃ |
| 四、氢键玻璃 | 甘油, …… | 甘油～－80℃ |
| 五、盐和盐的混合物 | $ZnCl_2$, $FeF_2$, $K_2CO_3+MgCO_3$, $KNO_3+Ca(NO_3)_2$, …… | 介于二、三两类之间 |
| 六、电解质水溶液 | $HCl+H_2O$, …… | $HCl\cdot H_2O$ < －100℃ |
| 七、金属 | $Pd_{80}Si_{20}$, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, …… | 0—200℃ |
| 八、低分子量有机化合物 | 2,-甲基戊烷，甲基环己烷＋甲苯，非线型烃类，…… | －150—－200℃ |

$(Na_2SiO_3)_x$。按照这种分类方法，交联高聚物也应归入这两类中。表中许多低分子量物质或者由于分子结构的不对称性增加，或者是混合物，减少了结晶倾向，或者用快速冷却的办法避免结晶的形成，因而形成玻璃态物质。例如玻璃态金属，就是用若干元素组成的混合物从熔融态以极快的冷却速度，$10^5$—$10^6$℃/秒，淬冷而成的。

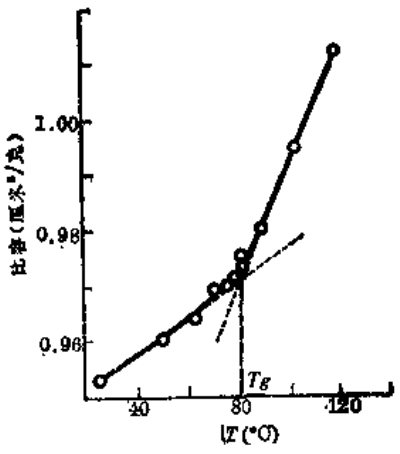


图 6-6 聚苯乙烯的比容-温度曲线

玻璃化温度也许是在决定应用一个非晶高聚物之前需要知道的一个最重要的参数，如何测量这一参数自然也是很重要的。另一方面对玻璃化转变现象的研究，也必须解决实际测量的问题。测量玻璃化温度的方法很多，原则上说，所有在玻璃化转变过程中发生显著变化或突变的物理性质，都可以利用来测量玻璃化温度。这些方法大致可以分成下面四类。

一、利用体积变化的方法 一般是直接测量高聚物的体积或比容随温度的变化，从体积或比容对温度曲线(见图6-6) 两端的直线部分外推，其交点对应的温度作为$T_g$。实验常用如图 6-7 所示的膨胀计来测量，因而称为膨胀计法，这是被最广泛接受的一种测量玻璃化温度的经典方法。测

量时将试样装入安瓿瓶内，抽真空，然后将水银或与所测高聚物不互溶的高沸点液体装满安瓿瓶，并使液面升到毛细管的一定高度，用热浴以每分钟 1—2 ℃ 的升温速度加热安瓿瓶，同时记录温度和毛细管内液面的高度，因为液面高度的变化反映了高聚物试样的体积变化，直接作液面高度对温度的关系图，也可换算成试样的体积或比容对温度作图，曲线转折处的温度就是 $T_g$ 值。

如果取体积的变化率（即图 6-6 曲线的斜率），换算成体膨胀系数 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$ 对温度作图（见图 6-8），在图上，发生玻璃化转变处出现了一个突变，也可确定 $T_g$ 值。

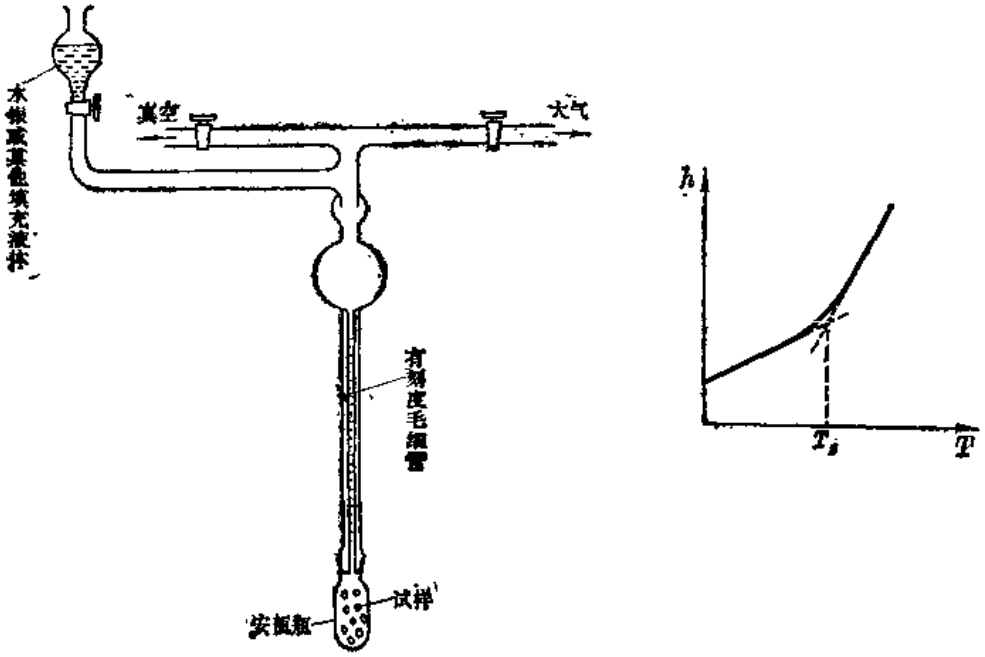



图 6-7　膨胀计法测 $T_g$ 的装置图

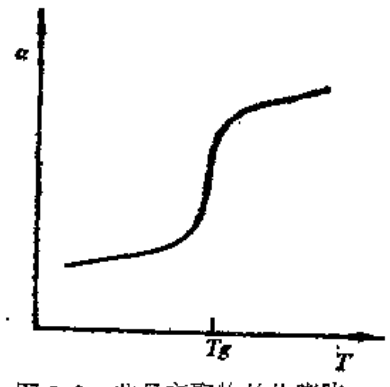



图 6-8　非晶高聚物的体膨胀系数和温度的关系

另一种更为简单的方法是测量高聚物试样的一维尺寸随温度的变化，所用的仪器称为一维膨胀计或线膨胀计，图 6-9 是这种仪器的示意图。试样放在一石英管的底部，上部是一线性差动变压器，其铁芯通过一细石英棒与试样的顶部接触，温度升高时，试样发生膨胀，差动变压器可将铁芯的位移线性转换成电信号，送自动记录仪记录。因为差动变压器可有很高的分辨率，因而用这种方法可以非常精确地测量高聚物试样的线膨胀系数随温度的变化。其他与体积变化有关的性质还有折光指数（见图6-10）、扩散系数（见图6-11）导热系数和电离辐射透射率(如 $\beta$ 射线吸收率)等，也可以用于 $T_g$ 的测量。

二、*利用热力学性质变化的方法*　在玻璃化转变区高聚物的焓随温度的变化与体积（或比容）随温度的变化相似，而热容(或比热)则与体膨系数相对应(见图 6-12 )。这些性质成了测量玻璃化温度的一类最方便的方法——差热分析(DTA)和示差扫描量热计(DSC)的基础。

差热分析的基本原理是在等速升温的条件下，连续测定被测试样与某种热惰性物质（如 $\alpha$-$Al_2O_3$）的温度差 $\Delta T$，并以 $\Delta T$ 对试样温度 $T$ 作图即得到通常所谓的“热谱图”，或称差热曲线。DSC 是 DTA 的改进方法，以补偿加热器给试样或参比物提供补充热量，以保证它们在升温测量过程中始终保持相同的温度，因而可以测出试样的吸热或放热效应以及热容（或比热）的变化。试样由玻璃态转变为高弹态虽然没有热效应，但比热有突变，在热谱图上表现为基线的突然变动或出现突变，据此可确定 $T_g$ 值。DTA 和 DSC 的自动测量仪器已经普及，因而是非常方便的方法（详见第九章）。

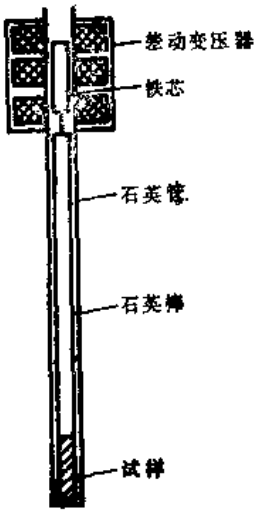



图 6-9　线膨胀计示意图

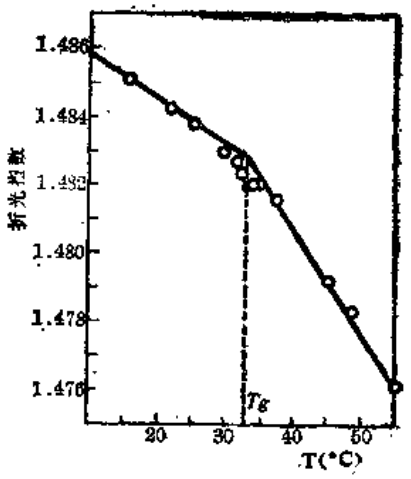



图 6-10　聚甲基丙烯酸丙酯的折光率-温度曲线

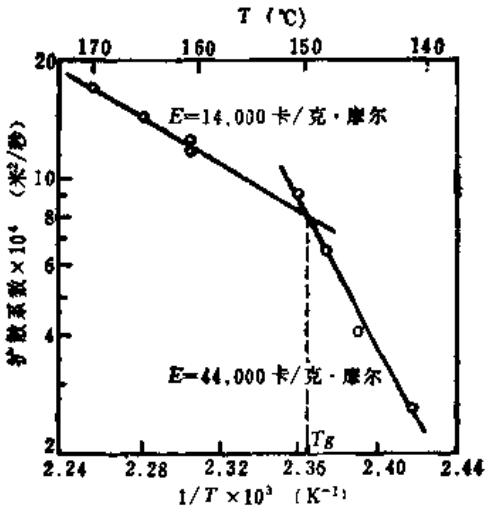



图 6-11　正戊烷在聚苯乙烯中的扩散系数对温度倒数作图

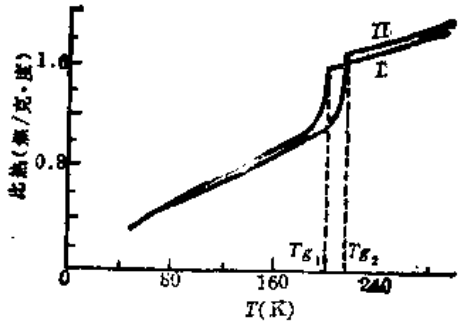



图 6-12　天然橡胶和丁苯橡胶的比热-温度曲线

Ⅰ—天然橡胶　$T_g=-73$　Ⅱ—丁苯橡胶　$T_g=-60$℃

**三、利用力学性质变化的方法**　在玻璃化转变时，高聚物的力学性质有很大的变化，利用这类性质变化来测量 $T_g$，除了前面已经介绍过的静态测量温度形变曲线和模量-温度曲线外，动态力学测量方法有自由振动（如扭摆法和扭辫法）、强迫振动共振法（如振簧法）以及强迫振动非共振法（如 RHEOVIBRON 动态粘弹谱仪）等，这些方法均测量高聚物的动态模量和力学损耗随温度的变化，动态模量-温度曲线与相应的静态曲线（见图

6-5）相似，力学损耗温度曲线（见图 6-13）出现若干损耗峰，通常从最高损耗峰的峰位置可确定$T_g$值。关于动态力学测量将在第七章进一步讨论。

此外，力学性质测量数据也可以换算成粘度，粘度对温度作图所得曲线与模量温度曲线相似。通常认为高聚物发生玻璃化转变时粘度约为 $10^{12}$ 帕斯卡秒（即 $10^{13}$泊），就是所谓等粘度状态，因而取曲线上此粘度值对应的温度为 $T_g$ 值（见图6-14）。

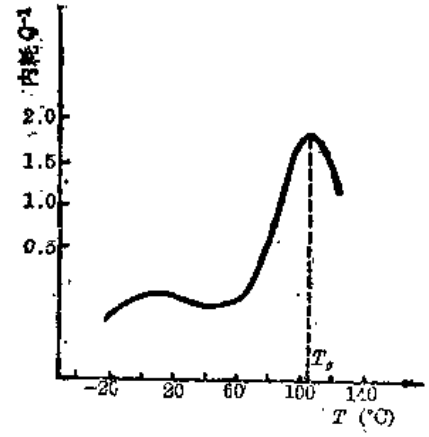



图 6-13 聚甲基丙烯酸甲酯动态力学内耗-温度曲线 $T_g = 105℃$

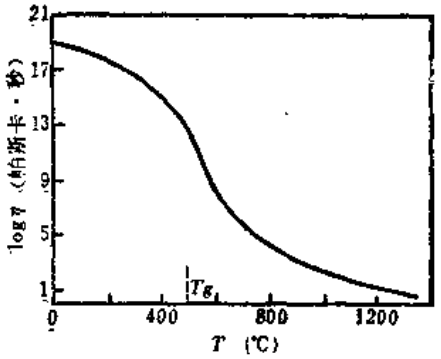



图 6-14 钠钙玻璃的粘度-温度图

四、利用电磁性质变化的方法 高聚物的导电性和介电性质在玻璃化转变区发生明显地变化，可以利用来测量 $T_g$。其中介电常数和介电损耗对温度（或频率）的关系曲线称为介电松弛谱，它与动态力学谱很相似，其曲线分别与动态模量和力学损耗对温度曲线相对应，将在第八章作进一步讨论。

核磁共振谱（NMR）也是研究固态高聚物的分子运动的一种重要方法。在较低的温度下，分子运动被冻结，分子中的各种质子处于各种不同的状态，因此反映质子状态的 NMR 谱线很宽，而在较高的温度时，分子运动速度加快，质子的环境起了平均化的作用，谱线变狭，在发生玻璃化转变时，谱线的宽度有很大的改变，图 6-15 中的 $\Delta H$ 即样品的 NMR 谱线宽，对应于 $\Delta H$ 急剧降低的温度即 $T_g$ 值。

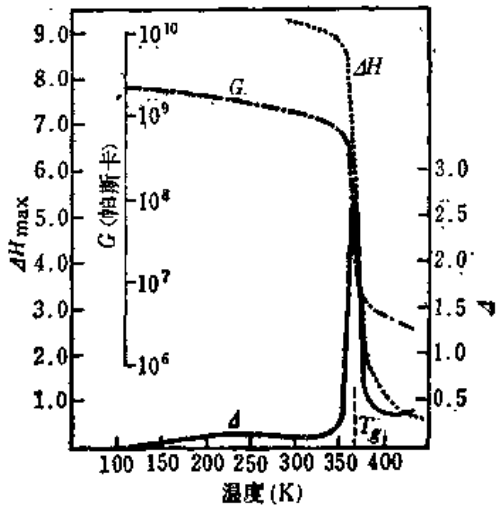



图 6-15 聚氯乙烯的$\Delta H$、$G$、$\Delta$和温度的关系[14]

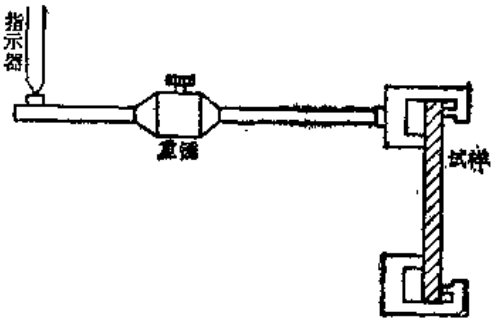



图 6-16 马丁耐热试验示意图

此外，工业上有几种耐热性试验方法，如马丁耐热温度、热变形温度和维卡耐热温度

等。这些方法都有统一测试标准，用以衡量塑料的最高使用温度，通称为软化点，它们具有实用性，但不像 $T_g$ 和 $T_m$ 那样有明确的物理意义。对非晶聚合物，软化点接近于 $T_g$，当晶态聚合物结晶度足够大时，接近于 $T_m$，但有时软化点与 $T_g$ 或 $T_m$ 相差很大。

马丁耐热温度是指升温速度为每小时50℃的情况下，标准试条受弯曲应力50公斤/厘米$^2$时，试条弯曲使指示器下降6毫米的温度（图6-16）。

热变形温度是指升温速度为2℃/分，加18.5公斤/厘米$^2$或4.6公斤/厘米$^2$的负荷在塑料表面上（试样长120毫米厚15毫米），使它产生弯曲变形，当试样中点弯曲挠度达0.21毫米时的温度就是热变形温度（图6-17）。

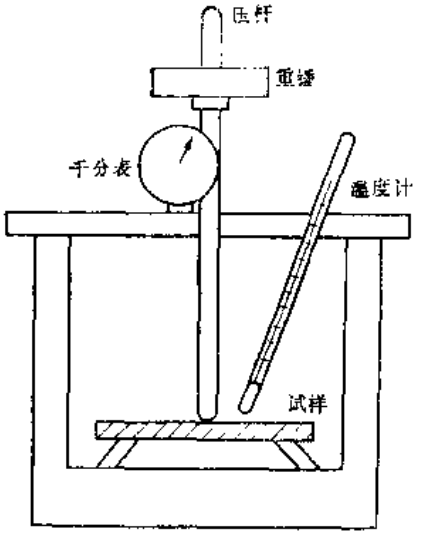


图 6-17　热变形温度测定仪

### 6.2.2 玻璃化转变理论

对于玻璃化转变现象，至今尚无完善的理论可以作出完全符合实验事实的正确解释。已经提出的理论很多，主要的有三种：自由体积理论、热力学理论和动力学理论。这里将着重讨论自由体积理论，而对另外两种理论仅作简单介绍。

一、自由体积理论

自由体积理论最初是由 Fox 和 Flory 提出来的。他们认为液体或固体物质，其体积由两部分组成：一部分是被分子占据的体积，称为已占体积；另一部分是未被占据的自由体积。后者以“孔穴”的形式分散于整个物质之中，正是由于自由体积的存在，分子链才可能通过转动和位移而调整构象。自由体积理论认为，当高聚物冷却时，起先自由体积逐渐减少，到某一温度时，自由体积将达到一最低值，这时高聚物进入玻璃态。在玻璃态下，由于链段运动被冻结，自由体积也被冻结，并保持一恒定值，自由体积“孔穴”的大小及其分布也将基本上维持固定。因此，对任何高聚物，玻璃化温度就是自由体积达到某一临界值的温度，在这临界值以下，已经没有足够的空间进行分子链构象的调整了。因而高聚物的玻璃态可视为等自由体积状态。

在玻璃态下，高聚物随温度升高发生的膨胀，只是由于正常的分子膨胀过程造成的，包括分子振动幅度的增加和键长的变化。到玻璃化转变点，分子热运动已具有足够的能量，而且自由体积也开始解冻而参加到整个膨胀过程中去，因而链段获得了足够的运动能量和必要自由空间，从冻结进入运动。在玻璃化温度以上，除了这种正常的膨胀过程之外，还有自由体积本身的膨胀，因此，高弹态的膨胀系数 $\alpha_r$ 比玻璃态的膨胀系数 $\alpha_g$ 来得大。这个情况可用图 6-18 来描述。如果以 $V_0$ 表示玻璃态高聚物在绝对零度时的已占体积，$V_g$ 表示在玻璃化温度时高聚物的总体积，则

$$V_g=V_f+V_0+\left(\frac{dV}{dT}\right)_g T_g \tag{6-5}$$

式中 $V_f$ 就是玻璃态下的自由体积。类似地，当 $T>T_g$ 时高聚物的体积为

$$V_r=V_g+\left(\frac{dV}{dT}\right)_r (T-T_g) \tag{6-6}$$

而高弹态某温度 $T$ 时的自由体积则为

$$(V_f)_T = V_f + (T - T_g)\left[\left(\frac{dV}{dT}\right)_r - \left(\frac{dV}{dT}\right)_g\right] \tag{6-7}$$

其中高弹态的与玻璃态的膨胀率的差 $(dV/dT)_r - (dV/dT)_g$ 就是 $T_g$ 以上自由体积的膨胀率。如果在 $T_g$ 上下高聚物的膨胀系数分别为

$$\alpha_r = \frac{1}{V_g}\left(\frac{dV}{dT}\right)_r \tag{6-8}$$

$$\alpha_g = \frac{1}{V_g}\left(\frac{dV}{dT}\right)_g \tag{6-9}$$

则 $T_g$ 附近的自由体积的膨胀系数 $\alpha_f$ 就是 $T_g$ 上下高聚物的膨胀系数差 $\Delta\alpha$，即

$$\alpha_f = \Delta\alpha = \alpha_r - \alpha_g \tag{6-10}$$

于是，玻璃化温度以上某温度 $T$ 时的自由体积分数可以由下式表示

$$f_T = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (T \geqslant T_g) \tag{6-11}$$

式中 $f_g$ 是玻璃态高聚物的自由体积分数，即

$$f_T = f_g \quad (T < T_g)$$

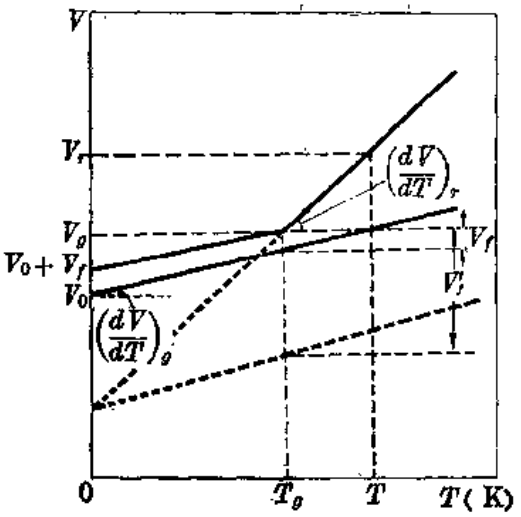



图 6-18 自由体积理论示意图

应该指出，关于自由体积的概念，存在着若干不同的定义，容易引起混乱，使用时必须注意。其中较常遇到的是由 WLF 方程定义的自由体积。WLF 方程是由 M.L.Williams，R.F.Landel 和 J.D.Ferry 提出的一个半经验方程

$$\log\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \tag{6-12}$$

式中 $\eta(T)$ 和 $\eta(T_g)$ 分别是温度 $T$ 和 $T_g$ 时高聚物的粘度。WLF 方程是高聚物粘弹性研究中的一个非常重要的方程，这个方程可以从 Doolittle 方程出发进行推导。Doolittle 方程把液体的粘度与自由体积联系起来

$$\eta = A\ \exp(B\ V_0/V_f) \tag{6-13}$$

式中 $A$ 和 $B$ 是常数。写成对数形式，在温度 $T$ 时有

$$\ln\eta(T) = \ln A + B\ V_0(T)/V_f(T) \tag{6-14}$$

当 $T = T_g$ 时

$$\ln\eta(T_g) = \ln A + B\ V_0(T_g)/V_f(T_g) \tag{6-15}$$

式 (6-14) 减去式 (6-15) 得

$$\ln\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B\left[\frac{V_0(T)}{V_f(T)} - \frac{V_0(T_g)}{V_f(T_g)}\right] \tag{6-16}$$

根据自由体积概念，自由体积分数有

$$f_T = \frac{V_f(T)}{V_0(T) + V_f(T)} \simeq \frac{V_f(T)}{V_0(T)} \tag{6-17}$$

则式 (6-16)可写成

$$\ln\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}=B\left(\frac{1}{f_T}-\frac{1}{f_g}\right) \tag{6-18}$$

将式（6-11）代入式（6-18），并将自然对数化成常用对数，则得

$$\log\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}=-\frac{B}{2.303f_g}\frac{T-T_g}{f_g/\alpha_f+(T-T_g)} \tag{6-19}$$

上式与WLF方程式（6-12）具有相同的形式，将两式加以比较可得

$$\frac{B}{2.303f_g}=17.44;\qquad f_g/\alpha_f=51.6 \tag{6-20}$$

通常$B$很接近于1，取近似$B\approx1$，则得

$$f_g=0.025=2.5\%;\quad \alpha_f=4.8\times10^{-4}/\text{度} \tag{6-21}$$

这结果说明，WLF自由体积定义认为发生玻璃化转变时，高聚物的自由体积分数都等于2.5%。

D.Panke和W.Wunderlich用实验验证了WLF的自由体积分数值。实验观察了聚甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的混合物的比体积随混合组成的变化，发现混合物的比体积起先随聚合物的浓度增加而线性地下降，但是在较高的浓度下，混合物的粘度变得很大，使聚合物的链段不再能自由运动，由于这种冻结过程，非晶态聚合物的比容$v_{am}$大于同一温度下理想液体聚合物的比容$v_l$（见图6-19）。WLF自由体积可以由下式计算

$$f_{\text{WLF}}=\frac{v_{am}-v_l}{v_{am}} \tag{6-22}$$

实验测得$v_{am}=0.842$厘米³/克，$v_l=0.820$厘米³/克，因而聚甲基丙烯酸甲酯的自由体积分数为0.026=2.6%，与WLF方程预言的自由体积分数十分接近。对其他聚合物进行类似实验测量的结果表明，WLF自由体积分数值与聚合物的类型无关，数据均在2.5%左右（见表6-2）。

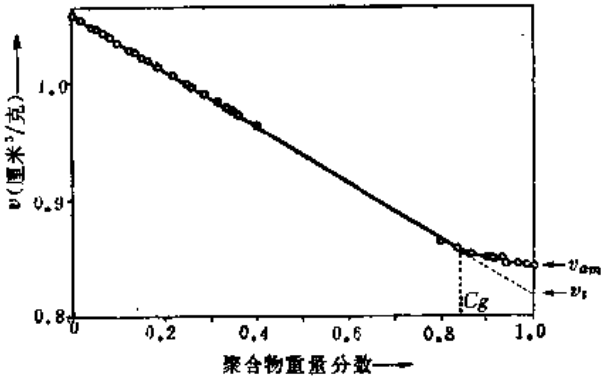



图6-19 PMMA与MMA混合物的比容和聚合物重量分数的关系图

表6-2 几种非晶聚合物$T_g$时的不同定义自由体积分数值

| 聚合物 | 自由体积分数 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $f_{vac}$ | $f_{exp}$ | $f_{WLF}$ | $f_{flu}$ |
| 聚苯乙烯 | 0.375 | 0.127 | 0.025 | 0.0035 |
| 聚醋酸乙烯酯 | 0.348 | 0.14 | 0.028 | 0.0023 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 0.335 | 0.13 | 0.025 | 0.0015 |
| 聚甲基丙烯酸丁酯 | 0.335 | 0.13 | 0.026 | 0.0010 |
| 聚异丁烯 | 0.320 | 0.125 | 0.026 | 0.0017 |

表6-2中同时还列出另外定义的三种自由体积分数值。空体积分数$f_{vac}$定义为

$$f_{vac}=\frac{v_{am}-v_{vdw}}{v_{am}} \tag{6-23}$$

式中 $v_{vdw}$ 是以 Van der Waals 半径算出的比体积。可以看到空体积分数值相当大，这与低分子液体一样。在高聚物中，这部分体积也不能完全为热运动所利用，因为受到构象的限制，热运动无法利用全部空位。膨胀体积分数 $f_{exp}$ 就是指热膨胀所利用的体积分数，其定义为

$$f_{exp}=\frac{v_{am}^0-v_{cry}^0}{v_{am}^0} \tag{6-24}$$

式中 $v_{am}^0$ 和 $v_{cry}^0$ 分别为非晶聚合物和结晶聚合物的比体积的 0K 的外推值。涨落体积分数 $f_{flu}$ 是由声速法测量的，它描述热运动所造成的分子重心的运动。

此外，R.Simha 和 R.F,Boyer 提出另一种自由体积定义，他们将几十个聚合物的膨胀系数实验数据，作 $\alpha_f=(\alpha_r-\alpha_g)$ 对 $1/T_g$ 图（见图 6-20），得到一根直线。因此，他们建议玻璃态高聚物在 $T=0$ K 时的自由体积应该是该温度下高聚物的实际体积和由液体体积外推到 $T=0$ 的外推值之差。按照这一定义，由图6-18可以得到

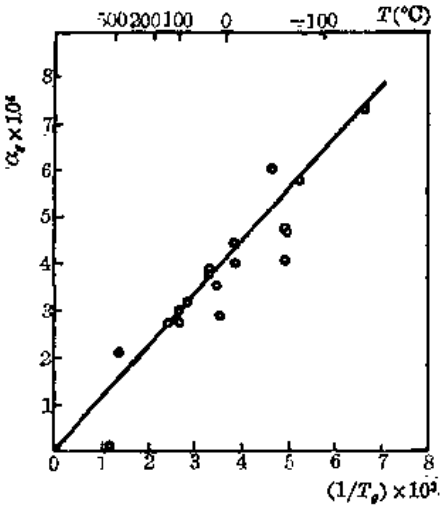


图 6-20 某些高聚物的高弹态和玻璃态膨胀系数差对玻璃化温度倒数作图

$$V_f'=T_g\left(\frac{dV}{dT}\right)_r-T_g\left(\frac{dV}{dT}\right)_g \tag{6-25}$$

将式（6-8）和（6-9）代入式（6-25）便得

$$V_f'=V_g(\alpha_r-\alpha_g)T_g=V_g\alpha_fT_g \tag{6-26}$$

由上式可以看出，从图6-20的直线斜率可以得到玻璃态下的 SB 自由体积分数为

$$f_{SB}=\frac{V_f'}{V_g}=0.113 \tag{6-27}$$

WLF 和 SB 两种自由体积值的差异是由于他们关于自由体积的定义不同引起的，但两者都认为玻璃态下，自由体积不随温度而变化。

自由体积理论简单明了，可以解释玻璃化转变的许多实验事实，或预测有关效应，因而是很有用的。在下一小节我们将要应用这一理论讨论各种因素对玻璃化温度的影响。作为自由体积理论的应用举例，这里我们先来看看它处理玻璃化温度与压力的关系的结果。

可以直观地想象，压力增加会“挤出”自由体积，使 $T_g$ 升高，实际结果正是如此。效应的大小可以预计如下。假定聚合物从状态 1$(P_1,T_{g_1})$ 变到状态 2$(P_2,T_{g_2})$。对于一般任何从状态 1 到状态 2 的变化，我们可以写出

$$f_2=f_1+\alpha_f(T_2-T_1)-K_f(P_2-P_1) \tag{6-28}$$

式中 $K_f$ 是自由体积等温压缩系数，假定它在我们所讨论的范围内与压力无关。如果从状态 1 变到状态 2 的同时，维持高聚物处于玻璃化转变温度，则 $f_2=f_1$，因为玻璃化转变是等自由体积状态。于是，在这种条件下有

$$\alpha_f(T_{g_2}-T_{g_1})=K_f(P_2-P_1) \tag{6-29}$$

当变化很小时，上式可以写成

$$\frac{dT_g}{dP}=\frac{K_f}{\alpha_f}=\frac{\Delta K}{\Delta\alpha} \tag{6-30}$$

式 $\Delta K$ 是 $T_g$ 上下高聚物的压缩系数差。由于精确压力不易测量，报告的数据不多，但非晶聚合物的实验结果大致符合式（6-30）的关系（见表6-3）。

**表 6-3 $T_g$的压力依赖性**（1大气压 = 101.325千帕斯卡）

| 聚合物 | $dT_g/dP$(℃/大气压) | $\Delta K/\Delta\alpha$(℃/大气压) | $TV\Delta\alpha/\Delta C_p$(℃/大气压) |
|---|---|---|---|
| 聚醋酸乙烯酯 | 0.02 | 0.05 | 0.025 |
| 聚苯乙烯 | 0.036 | 0.10 | — |
| 天然橡胶 | 0.024 | 0.024 | 0.020 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 0.023 | 0.065 | — |

自由体积理论是一个玻璃化转变处于等自由体积状态的理论。但是随着冷却速度的不同，高聚物的 $T_g$ 并不一样，$T_g$ 时的比体积 $V_g$ 也不一样，因此 $T_g$ 时的自由体积实际上并不相等（见图6-21）。同时，自由体积理论认为 $T_g$ 以下自由体积不变，而实际上 $T_g$ 以下自由体积也是会变的。A.J.Kovacs 曾对高聚物的体积松弛做过大量研究工作，他把淬火后的高聚物在恒温下放量，发现高聚物的体积随着放置时间的延长而不断减小，这表明自由体积逐渐减少，但减少的速率愈来愈慢（见图 6－22）。这是自由体积理论的不足之处。高聚物中自由体积的多少对物理性质关系很大，因而研究体积松弛现象有很重要的意义。

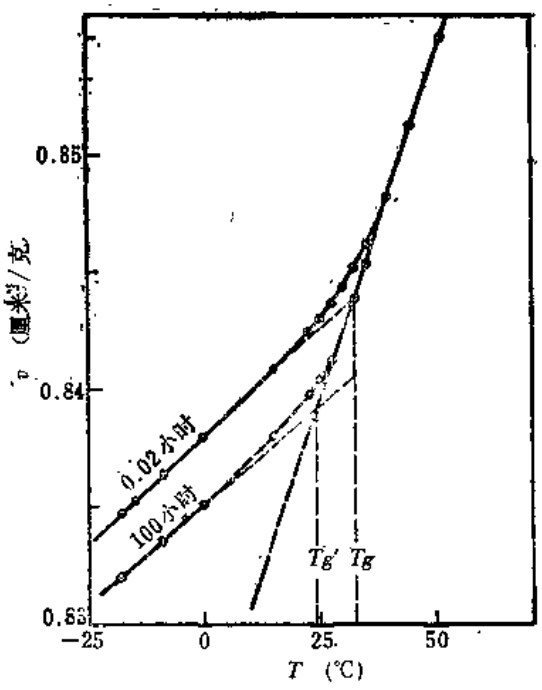



图 6-21 聚醋酸乙烯酯的比体积对温度图
从 $T\gg T_g$ 急冷至图上温度恒温后测量
黑圆为平衡值，圆圈，上为0.02小时后测，下为100小时后测

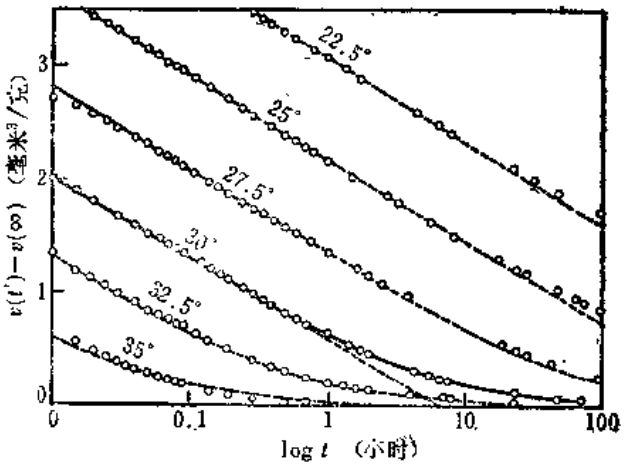



图 6-22 聚醋酸乙烯酯的体积收缩对时间对数作图
试样从 $T\gg T_g$ 温度急冷至图上指示温度进行恒温测量

二、热力学理论

经典的热力学研究已对平衡相转变作了成功的处理。例如，对于熔融和蒸发过程，在转变温度时，两相处于平衡中，因而 Gibbs 自由能相等

$$F_1=F_2 \tag{6-31}$$

同时

$$dF_1=dF_2 \tag{6-32}$$

然而，实验表明这时两相的熵和体积不相等

$$\begin{aligned} S_1 &\neq S_2 \\ V_1 &\neq V_2 \end{aligned} \tag{6-33}$$

根据热力学关系

$$dF=-SdT+VdP \tag{6-34}$$

我们有

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p \\ V &= \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \tag{6-35}$$

比较式（6-33）和（6-35），得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_P &\neq \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial F_1}{\partial P}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial F_2}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \tag{6-36}$$

即在熔融和蒸发过程中，体系的 Gibbs 自由能的一阶偏导数不连续，P.Ehrenfest 把这一类相转变称为一级转变。这种概念很容易推广到更高级数的转变。于是，二级转变可定义为在转变温度时 Gibbs 自由能的二阶偏导数显示不连续的相转变，三级转变则三阶偏导数不连续等。

按照 Ehrenfest 对平衡热力学转变的上述定义，二级转变应有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial T^2}\right)_P &\neq \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial T^2}\right)_P \\ \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F_1}{\partial P}\right)_T\right]_P &\neq \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F_2}{\partial P}\right)_T\right]_P \\ \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial P^2}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial P^2}\right)_T \end{aligned} \tag{6-37}$$

而由式（6-35）可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_P &= \left(-\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \\ \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T\right]_P &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -KV \end{aligned} \tag{6-38}$$

式中 $C_P$ 为恒压热容，$\alpha$ 是体膨胀系数，$K$ 是压缩系数。即二级转变时，热容、体膨胀系数和压缩系数将发生不连续变化，由实验可观察到

$$\Delta C_P = C_{P_2} - C_{P_1}$$
$$\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1 \qquad (6\text{-}39)$$
$$\Delta K = K_2 - K_1$$

从上一小节的讨论中我们已经看到，在玻璃化转变时，高聚物的 $C_P$、$\alpha$ 和 $K$ 恰好都发生不连续变化（见图 6－8），因此玻璃化转变常被看作二级转变，$T_g$ 常被称为二级转变点，尤其是在早期的研究文献中，常持这种看法。其实，上面给出的热力学分析仅适用于相平衡过程，而不能直接地应用于玻璃化转变，因为二级转变作为热力学相转变，其转变温度仅取决于热力学的平衡条件，与加热速度和测量方法应无关系，可是玻璃化转变没有达到真正的热力学平衡，转变温度强烈地依赖于加热的速度和测量的方法。从图 6-8和 6-21都可看到，高聚物的玻璃化温度随冷却速度的快慢而改变，冷却得快，测得的 $T_g$ 较高，冷却较慢，$T_g$ 就较低。所以实验观察到的玻璃化转变并不是真正的二级转变，而是一个松弛过程。

但是，观察到玻璃化转变的动力学性质，并不排除真正的二级转变存在的可能性。试设想，在一个膨胀计实验中，当聚合物从橡胶态或液态冷却时，由于发生构象重排，体积收缩。在温度远高于 $T_g$ 时，体积收缩速率比冷却速率快，冷却期间可保持热力学平衡，但是温度低到某点时，体积收缩速率和冷却速率变得相近，再进一步降低温度，体积松弛和构象重排在实验的时间标尺内已不可能实现，达不到热力学平衡，因而出现 $C_P$、$\alpha$ 和 $K$ 的不连续变化。这一分析意味着，如果真正的热力学二级转变确实存在，为观察这一转变过程，必须采用无限慢的冷却速率。

W.Kauzmann 发现，如果将简单的玻璃状物质的熵外推到低温，在温度到达绝对零度前，熵已经变为零，而当外推至 0K 时，便会得到负熵（见图 6-23），可是负熵是没有物理意义的。为解释这一矛盾的现象，Kauzmann 建议玻璃态不是平衡态，在到达零外推熵的温度以上，玻璃仍将转变为结晶固体。这种解释否定了热力学二级转变的存在。但是事实上很多聚合物从未发现结晶态的存在，例如，像无规聚苯乙烯这样的物质，就很难想象它会结晶。

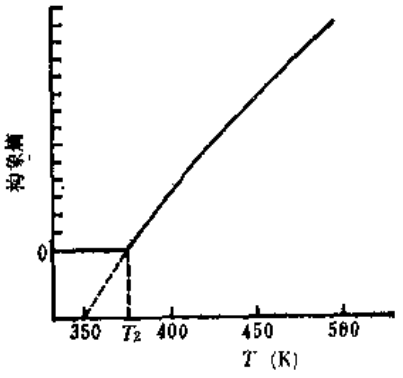


图 6-23　玻璃状物质的构象熵与温度关系的示意图

J.H.Gibbs 和 E.A.DiMarzio 对 Kauzmann 观察到的现象提出了另一种解释。他们认为，温度在 0K 以上构象熵趋近零，表明确实存在一个热力学二级转变。在某一温度，高聚物体系的平衡构象熵变成零，这个温度就是真正的二级转变温度，称为 $T_2$，在 $T_2$ 到 0K 之间，构象熵不再改变（图6-23）。

Gibbs 和 DiMarzio 指出，在高温时，每个高分子链可有很大数目的构象，假定每一链段有一种确定的最低能量的构象，因而，在低温下达到平衡时，整个分子链只有一种合适的构象。当高聚物从高温冷却到低温时，高能量的构象愈来愈少，直到 $T_2$，只有一种最低能态的构象存在。但是，高聚物体系从一种状态变为另一种特定的状态的构象重排需要一

定的时间，而且随温度降低，分子运动愈来愈慢，构象的转变需要愈来愈长的时间，事实上，为保证所有的链都转变成最低能态的构象，实验必须进行得无限慢，这实际上是做不到的。

Gibbs 和 DiMarzio 的理论（以下简称 G-D 理论）也许是玻璃化转变的热力学理论中的最严密的代表。G-D 理论通过对构象熵随温度的变化进行了复杂的数学处理，证明通过 $T_2$ 时，$F$ 和 $S$ 是连续变化的，内能 $U$ 和体积 $V$ 也连续变化，但 $C_P$ 和 $\alpha$ 不连续变化，从而从理论上预言，在 $T_2$ 时存在真正的二级热力学转变。

G-D 理论认为，尽管事实上不可能到达 $T_2$，因而无法用实验证明 $T_2$ 的存在。但是，在正常动力学条件下观察到的实验的玻璃化转变行为和 $T_2$ 处的二级转变非常相似，$T_2$ 和 $T_g$ 是彼此相关的，影响 $T_2$ 和 $T_g$ 的因素应当互相平行，因此理论得到关于 $T_2$ 的结果，应当也适用于 $T_g$。在这样的框架内，得到了一系列结果，很好地说明了玻璃化转变行为与交联密度、增塑、共聚和分子量的关系，也解释了压力对 $T_2$ 和 $T_g$ 的影响。

G-D 理论认为 $T_2$ 时存在真正的二级热力学转变，因此压力对 $T_2$ 的影响可以直接从平衡热力学关系式求出。对于一级相转变，转变温度的压力依赖性由 Clapeyron 方程确定

$$\frac{dT}{dP}=\frac{\Delta V}{\Delta S} \tag{6-40}$$

此式不能直接应用于二级转变，因为此时 $\Delta V$ 和 $\Delta S$ 都为零，$\frac{dT}{dP}$ 不确定。但是，我们可以援引 L'Hopital 法则，将式（6-40）右边的分子和分母分别求导，以求得极限值。将式（6-40）右边的分子和分母分别对 $T$ 求导，并根据式(6-38) 可得

$$\frac{dT_2}{dP}=\frac{\partial \Delta V/\partial T}{\partial \Delta S/\partial T}=\frac{V\Delta\alpha T_g}{\Delta C_P} \tag{6-41}$$

如果对压力求导，则结果为

$$\frac{dT_2}{dP}=\frac{\partial \Delta V/\partial P}{\partial \Delta S/\partial P}=\frac{\Delta K}{\Delta\alpha} \tag{6-42}$$

所以压力对 $T_2$ 的影响，当然也就是对 $T_g$ 的影响，可以用式（6-41）和（6-42）表示。式（6-42）和自由体积理论的结果式（6-30）相同，并与实验结果基本相符（见表6-3)说明 G-D 理论是成功的。

G-D 理论预言的热力学二级转变温度 $T_2$，可以由 WLF 方程求出。当取 $T_g$ 作为参考温度时，式（6-4）可写成

$$\log a_T=\log\left(\frac{\tau}{\tau_g}\right)=-\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \tag{6-43}$$

式中 $a_T$ 称为移动因子，$\tau_g$ 是温度为 $T_g$ 时的松弛时间，$C_1$ 和 $C_2$ 两个经验常数此时可取近似普适值．分别等于 17.44 和 51.6 。根据前面的分析，到 $T=T_2$ 时，构象重排需要无限长的时间，即 $\tau=\tau_2\to\infty$；或者说，为将一个有着无限时间标尺的实验数据，移动到有限的时间标尺，必须取 $\log a_T\to\infty$（详见第七章第 7.3.3节 )。显然，满足上述条件，方程式（6-43）右边的分子维持有限值时，分母必须变为零，即

$$C_2+T_2-T_g=0 \tag{6-44}$$

因而

$$T_2 = T_g - C_2 \approx T_g - 52 \qquad (6\text{-}45)$$

这就是说，在一个进行得无限慢的实验中，将可以在 $T_g$ 以下约 50℃ 处观察到二级相转变。

三、动力学理论

玻璃化转变现象具有明显的动力学性质，$T_g$ 与实验的时间标尺（如升降温速度和动态试验时所用的频率等）有关，因此有人指出，玻璃化转变是由动力学方面的原因引起的。

最初的动力学理论认为，当高聚物冷却时，体积的收缩由两个部分组成：一是直接的，即链段的热运动降低；另一部分是间接的，即链段的构象重排成能量较低的状态，后者有一个松弛时间。在降温的过程中，当构象重排的松弛时间适应不了降温速度时，这种运动就被冻结而出现玻璃化转变。

动力学理论的另一类型是位垒理论。这些理论认为大分子链构象重排时，涉及到主链上单键的旋转，键在旋转时存在着位垒。当温度在 $T_g$ 以上时，分子运动有足够的能量去克服位垒，达到平衡。但当温度降低时，分子热运动的能量不足以克服位垒，于是便发生分子运动的冻结。

A.J.Kovacs 提出另一种处理玻璃化转变的方法。他采用单有序参数模型定量地处理玻璃化转变的体积收缩过程。这里我们仅简略介绍其理论的一般框架。

图 6－24 是葡萄糖的一组体积等温收缩曲线。葡萄糖不是高分子量的聚合物，而只是一种易于玻璃化的低分子物质。事实上，很多玻璃化转变现象与分子量无关，因此葡萄糖在玻璃化转变区显示出来的行为基本上与高分子量的非晶聚合物相同。图上实验点按如下步骤测得：试样先在40℃（高于通常引用的玻璃化温度 $T_g = 35$℃）退火至达到平衡态，然后快速冷却降温至图上指定的温度，在瞬时的体积调整之后，观察试样等温体积变化。实验在 19.8℃ 至 35.0℃ 范围内选定七个温度进行上述测量。数据处理时定义偏离平衡的归一化体积为

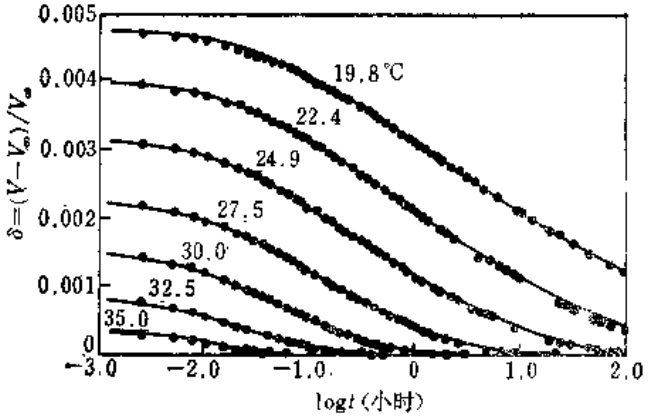


图 6-24 葡萄糖的等温体积收缩曲线

$$\delta = (V - V_\infty)/V_\infty \qquad (6\text{-}46)$$

式中 $V$ 和 $V_\infty$ 分别是 $t$ 时间和最终达到平衡时的体积。作 $\delta$ 对 $\log t$ 图，得到一组反 $S$ 型曲线。可以看到在较高的温度下，体积平衡建立得很快，而在 19.8℃ 甚至几天后还未达到平衡。

所讨论的动力学理论把解释这种接近平衡的时间依赖性作为一个目标。对于大多数简单物质，例如气体或单相液体，比体积是温度和压力的唯一函数，玻璃态物质在玻璃化转变区则不再是这样。例如，从图上可以清楚看到，19.8℃ 等温实验开始时，试样的体积比平衡体积大 0.5%，并且试样可保留这些过量的体积很长时间。在这种情况下，不能再把体积表示为温度和压力的唯一函数，动力学理论建议写成

$$V = V(T, P, \xi) \qquad (6\text{-}47)$$

其中$\xi$称为有序参数，通常决定于试样体积对平衡的偏离量。平衡一旦建立，体积重又成为温度和压力的唯一函数，因为这时$\xi$本身又仅依赖于平衡时的温度和压力了。

对于前面讨论的实验，即对原先处于平衡状的试样施加单一的温度跃变后，在等温条件下新的平衡的建立过程，动力学理论认为，体系趋向平衡的速度$(d\delta/dt)$比例于$\delta$本身，因而可以用一个特别简单的微分方程来表示

$$\frac{d\delta}{dt}=-\frac{\delta}{\tau(\delta)} \tag{6-48}$$

比例常数$\tau$是推迟时间。如果$\tau$很小，平衡很快到达；$\tau$很大时，则趋向平衡的过程很长。

动力学理论的一个非常重要的特征在这里显露出来了。体积要变化，必须通过分子运动来实现，而分子运动的速度对自由体积是很敏感的。在上述实验过程中，自由体积随时间而变化，因此式（6-48）中的推迟时间本身必定依赖于$\delta$，并随时间而变化。这种情况可以用十分直接的方式处理，即把式（6-11）修改为

$$f_T=f_g+\alpha_f(T-T_g)+\delta \tag{6-49}$$

当$\delta=0$时，上式中自由体积分数$f_T$取得平衡值。粘度对自由体积的依赖性和这里讨论的推迟时间对自由体积的依赖性应该是相同的，所以式（6-18）可以加以推广，得到

$$\tau(T,\delta)=\tau(T_g,\delta=0)\exp\left(\frac{1}{f_g+\alpha_f(T-T_g)+\delta}-\frac{1}{f_g}\right) \tag{6-50}$$

这个方程式明确地把在$T_g$时、体积平衡的条件下测得的参考推迟时间$\tau(T_g,\delta=0)$和可应用于任何其他温度和体积条件的推迟时间$\tau(T,\delta)$，通过一般的自由体积参数关联起来。

式（6-48）和（6-50）已用来对上述体积收缩过程进行理论计算。图6-24上的实线就是计算结果。计算时自由体积参数和参考推迟时间取合理值为：在$T_g=35$℃时，$f_g=0.025$，$\alpha_f=3.6\times10^{-4}$/度，$\tau(T_g,\delta=0)=0.015$小时。仅用三个独立的参数的理论计算值与实验数据之间定量地一致。

根据这个理论，高聚物的降温实验，可以看作一系列的温度跃变。在高温时，恢复速率快，每一个降温跃变后很快就达到平衡；温度降低后，推迟时间延长，恢复速率变慢，降温跃变后一时达不到平衡，于是$V$（或$H$、或$S$）偏离了平衡线，这时就出现玻璃化转变。当冷却速率变慢时，相当于连续两次降温跃变之间体系恢复平衡的周期变长了，于是平衡线便能延续到较低的温度后再发生偏离，也就是说$T_g$降低了，这就解释了实验时间对$T_g$的影响（见图6-21）。

然而，单有序参数模型毕竟过于简单，它只包含一个推迟时间，这不符合高聚物分子运动的真实情况。高分子存在不同大小的运动单元，各运动单元所处的微观环境也不尽相同，推迟时间也应该是一个相当宽的连续分布，即推迟时间谱。同时，在解释某些其他类型的体积和熵的恢复实验时，也暴露出单有序参数模型的弱点，它不够灵活，因而不能说明玻璃化转变的许多其他特征，须要加以改进。

Aklonis和Kovacs提出了多有序参数模型。他们认为，体系处于非平衡态时，体系的状态应由$T$，$P$和一组有序参数$\xi_i$（$1\leqslant i\leqslant N$）确定，式（6-47）须改写成

$$V=V(T,P,\xi_i) \tag{6-51}$$

平衡时，$\xi_i$也是$T,P$的唯一函数，$\overline{\xi_i}=\xi_i(T,P)$。体系对平衡态的偏离$\delta$分布在所有的有序参数$\xi_i$之中，即$\sum_N\delta_i=\delta$，同时，每一个$\xi_i$对应着一种恢复模式，具有一定的推迟时间$\tau_i(\delta)$；

每个 $\xi_i$ 与平衡的偏离 $\delta_i$ 的恢复对体系的总恢复都有贡献，即 $\sum_N d\delta_i = d\delta$。这样，有序参数 $\xi_i$ 对平衡态偏离的分数 $\delta_i/\Sigma\delta_i$ 和 $\tau_i(\delta)$ 就构成了一个推迟时间分布函数。高聚物的等温恢复起源于体系中各种链段运动，存在一个推迟时间分布也是必然的。

根据多有序参数模型，可以得到第 $i$ 个恢复模式在等温情况下向平衡态过渡的恢复速率

$$-\frac{d\delta_i}{dt}=\frac{\delta_i}{\tau_i(\delta)} \qquad (1\leqslant i\leqslant N) \tag{6-52}$$

该式和式（6-48）在形式上完全一样，但后者只有一个松弛时间 $\tau(\delta)$，而式（6-52）表示同时存在许多推迟时间 $\tau_i(\delta)$。

$\tau_i(\delta)$ 与 $\delta$ 有关，而不是与 $\delta_i$ 有关。因为 $\tau_i(\delta)$ 是链段运动情况的度量，链段运动时要受到邻近链段的相互作用的影响，所以 $\tau_i(\delta)$ 和整个体系的状态或结构（$\delta$）有关。同时，$\tau_i(\delta)$ 当然也和温度有关，它是 $T$ 和 $\delta$ 的函数

$$\tau_i(T,\delta)=\tau_{i,r}\exp[-\theta(T-T_r)]\exp[-(1-x)\theta\delta/\Delta\alpha] \tag{6-53}$$

式中 $\tau_{i,r}$ 是在参考温度 $T_r$ 时体系处于平衡情况下的第 $i$ 个推迟时间。$\theta=E_a/RT_r$，是材料常数，$E_a$ 是表观活化能，$R$ 是气体常数，$\theta$ 表征在平衡情况下 $\tau_i$ 的温度（$T_r$）依赖性。$x$ 是表示温度（$T$）和状态或结构（$\delta$）对 $\tau_i(T,\delta)$ 的相对贡献的配分参数（$0\leqslant x\leqslant 1$），显然，$x=1$ 表示 $\tau_i(T,\delta)$ 只依赖于 $T$；而 $x=0$ 表示 $\tau_i(T,\delta)$ 只是依赖于 $\delta$。$\Delta\alpha$ 是液体和玻璃态的体膨系数之差，即 $\Delta\alpha=\alpha_L-\alpha_g$。式（6-53）右边的第一个指数项表示在平衡的情况下 $\tau_i(T,\delta)$ 的温度依赖性，定义为移位因子 $a_T$

$$a_T\equiv\exp[-\theta(T-T_r)] \tag{6-54}$$

而第二个指数项表示等温情况下的状态或结构依赖性，定义为移位因子 $a_\delta$

$$a_\delta\equiv\exp[-(1-x)\theta\delta/\Delta\alpha] \tag{6-55}$$

则式（6-53）可写成

$$\tau_i(T,\delta)=\tau_{i,r}a_Ta_\delta \tag{6-56}$$

应用多有序参数模型理论，可以说明单有序参数模型所难以说明的某些玻璃化转变的特点。

例如，玻璃化转变存在一种记忆现象。这种记忆现象的一个典型结果如图 6-25 所示。实验从参考温度 $T_r$ 开始，第一次跃温（$A$）$-5$℃，令其平衡，测量 $\delta$，得到图中曲线 $A$。第二次跃温（$B$）$-7.5$℃，等温恢复一段时间 $t_1$，使 $V-V_r$ 变化 $-2\times10^{-3}$ 厘米$^3$/克，$V_r$ 是温度为 $T_r$ 时的平衡体积，然后再跃温 $+2.5$℃，使第二次的跃温表面上和第一次一样，体积相等。但在跃温后可观察到 $\delta$ 先升高，然后下降，如曲线 $B$ 所示。曲线 $C$、$D$ 和 $E$ 也是连续两次跃温过程后 $\delta$ 的变化情况。很明显，这些曲线说明高聚物有记忆现象，体积对平衡的偏离 $\delta$ 和体系的热历

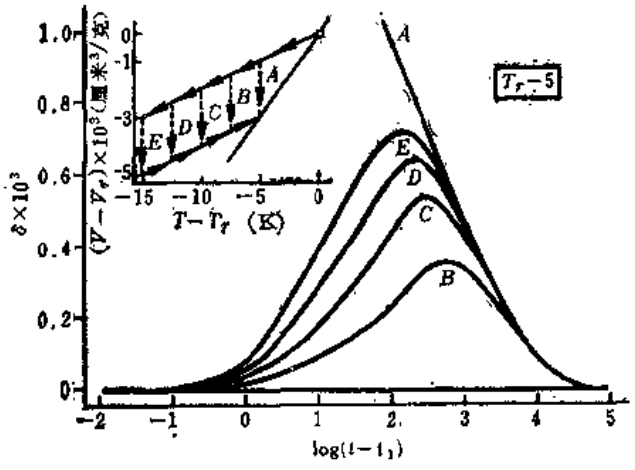



图 6-25 高聚物在 $T=Tr-5$℃ 时的记忆效应，插图表示体系的热历史

史密切有关。

对于上述记忆现象，可以用多有序参数解释如下：在降温跃温后，等温恢复，推迟时间短的恢复过程很快达到平衡，而推迟时间长的，恢复过程仍在进行中，$\delta$ 仍大于零。接着升温跃温后，虽然表观上达到了平衡体积，实际上只不过是附加一个 $-\delta$ 去抵消 $+\delta$，使 $\delta=0$，而 $\delta_i$ 仍不等于零。在升温跃温后的等温恢复过程中，又是那些推迟时间短的 $\delta_i$ 先达到平衡，这样就引起 $\delta$ 增加，即体系的体积暂时偏离平衡体积，$\delta$ 通过最大值后复又降低，逐渐趋近平衡态，使 $\delta_i=0$。

上面讨论了玻璃化转变的各种理论。热力学理论虽然取得了不少成就，但很难说明玻璃化转变时复杂的时间依赖性。动力学理论虽然能解释许多玻璃化转变的现象，但无法从分子结构来预示 $T_g$。一个完善的玻璃化转变理论应该同时考虑这两个方面，这种理论的建立还有待于进一步研究。

### 6.2.3 影响玻璃化温度的因素

玻璃化温度是高分子的链段从冻结到运动（或反之）的一个转变温度，而链段运动是通过主链的单键内旋转来实现的。因此，凡是能影响高分子链柔性的因素，都对 $T_g$ 有影响。减弱高分子链柔性或增加分子间作用力的因素，如引入刚性基团或极性基团、交联和结晶都使 $T_g$ 升高，而增加高分子链柔性的因素，如加入增塑剂或溶剂、引进柔性基团等都使 $T_g$ 降低。

1. 化学结构的影响

（1）主链结构

主链由饱和单键构成的高聚物，例如—C—C—；—C—N—；—C—O—，和—Si—O—等，因为分子链可以围绕单键进行内旋转，所以一般 $T_g$ 都不太高。特别是没有极性侧基取代时，其 $T_g$ 就更低。例如聚乙烯的 $T_g$ 为 −68℃；聚甲醛为 −83℃；聚二甲基硅氧烷的 $T_g$=−123℃，它是目前耐寒性较好的一种橡胶。它们的 $T_g$ 高低与分子链柔顺性顺序（见第一章）相一致。

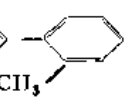
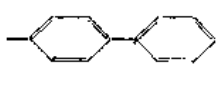
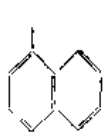
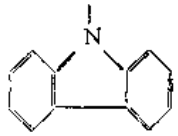
当主链中引入苯基、联苯基、萘基和均苯四酸二酰亚胺基等芳杂环以后，链上可以内旋转的单键比例相对地减少，分子链的刚性增大，因此有利于玻璃化温度的提高。例如，芳香族聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚砜和聚苯醚等都具有比相应的脂肪族聚合物高得多的 $T_g$、它们是一类耐热性较好的工程塑料。

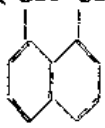
与此相反，主链中含有孤立双键的高分子链都比较柔顺，所以 $T_g$ 都比较低，天然橡胶和许多合成橡胶的分子都属于这种结构。天然橡胶的 $T_g=-73$℃，因此，即使在零下好几十度它仍能保持高弹性。

在共轭二烯烃聚合物中，存在几何异构体。通常，分子链较为刚性的反式异构体具有较高的玻璃化温度。例如顺式聚1,4-丁二烯的 $T_g$ 是−108℃，反式聚1,4-丁二烯是−83℃；顺式聚1,4-异戊二烯的 $T_g$ 是 −73℃，反式聚1,4-异戊二烯是 −60℃。

（2）取代基团的空间位阻和侧链的柔性

在一取代乙烯聚合物 $+CH_2-CHX+_n$ 中，随着取代基−X的体积增大，分子链内旋转位阻增加，$T_g$ 将升高。例如

| -X | —H | —$CH_3$ | —$CH_2$—$CH(CH_3)_2$ |  |  |  |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_g$(℃) | -68 | -20 | 29 | 100 | 119 | 138 | 162 | 208 |

聚苊烯  的分子链的内旋转严重受阻，其$T_g$甚至高达264℃。在1,1-二取代的烯类聚合物 $\{CH_2-CXY\}_n$ 中，有两种情况：如果在主链的季碳原子上，作不对称取代时，其空间位阻增加，$T_g$ 将提高。例如聚甲基丙烯酸甲酯的 $T_g$ 比聚丙烯酸甲酯高，聚 $\alpha$-甲基苯乙烯比聚苯乙烯高

$\{CH_2-CH(COOCH_3)\}_n$ $T_g=3$℃；　　$\{CH_2-CH(C_6H_5)\}_n$ $T_g=100$℃；

$\{CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)\}_n$ $T_g=115$℃；　　$\{CH_2-C(CH_3)(C_6H_5)\}_n$ $T_g=192$℃；

如果在季碳原子上作对称双取代，则主链内旋转位垒反而比单取代时小，链柔顺性回升，因而 $T_g$ 下降。例如聚异丁烯的 $T_g$ 比聚丙烯低，聚偏二氟乙烯比聚氟乙烯低，聚偏二氯乙烯比

$\{CH_2-CH(CH_3)\}_n$ $T_g=-10$℃；　$\{CH_2-CHF\}_n$ $T_g=40$℃；　$\{CH_2-CHCl\}_n$ $T_g=87$℃；

$\{CH_2-C(CH_3)(CH)\}_n$ $T_g=-70$℃；　$\{CH_2-CF_2\}_n$ $T_g=-40$℃；　$\{CH_2-CCl_2\}_n$ $T_g=-17$℃；

聚氯乙烯低。必须注意，并不是侧基的体积增大，$T_g$ 就一定要提高。例如聚甲基丙烯酸酯类的侧基增大，$T_g$ 反而下降，这是因为它的侧基是柔性的。侧基越大则柔性也越大，这种柔性侧基的存在相当于起了增塑剂的作用，所以使 $T_g$ 下降。表6-4列出聚甲基丙烯酸酯类同系物的 $T_g$ 值，作为一个典型的例子。几组具有柔性侧链的高聚物的 $T_g$ 随柔性侧链碳原子数增加而

表 6-4　聚甲基丙烯酸酯中正酯基碳原子数 $n$ 对 $T_g$ 的影响

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 12 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_g$(℃) | 105 | 65 | 35 | 21 | -5 | -20 | -65 | -100 |

降低的情况，汇总于图 6-26 中。说明侧链的结构对 $T_g$ 影响的另一个更好的例子是三种不同的聚丙烯酸丁酯，其中柔性最大的正丁酯 $T_g$ 是 −56℃；其次是仲丁酯，$T_g=-22$℃；叔丁酯具有最大的空间位阻，因而其 $T_g$ 最高，$T_g=43$℃。

在一取代和1,1-不对称二取代的烯类聚合物中，存在旋光异构体。通常一取代聚烯烃的不同旋光异构体，不表现出 $T_g$ 的差别，而1,1-不对称二取代烯类聚合物中，全同和间同异构体的 $T_g$ 差别却十分明显。通常，间同聚合物有高得多的 $T_g$。例如间同聚甲基丙烯酸甲酯 $T_g$ 是115℃，而等规聚甲基丙烯酸甲酯的 $T_g$ 才45℃。用 Gibbs - DiMarzio 理论已能合理说明这类结果。

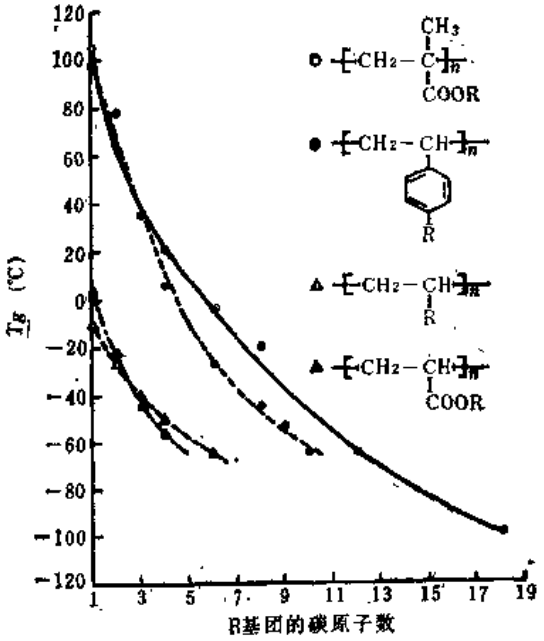


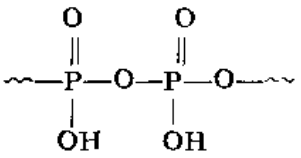

图 6-26 柔性侧链长度对聚合物 $T_g$ 的影响
圆圈——聚甲基丙烯酸酯；　黑圆——聚对烷基苯乙烯；
三角——聚 α 烯烃；　黑三角——聚丙烯酸酯

（3）分子间力的影响

旁侧基团的极性，对分子链的内旋转和分子间的相互作用都会产生很大的影响。侧基的极性越强，$T_g$ 越高。例如聚乙烯的 $T_g=-68$℃，引入弱极性基团—$CH_3$ 后，聚丙烯的 $T_g=-20$℃，引入—Cl，—OH 后，聚氯乙烯和聚乙烯醇的 $T_g$ 升高到80℃以上，引入强极性基团—CN 后，聚丙烯腈的 $T_g$ 超过100℃.

分子间氢键可使 $T_g$ 显著升高。例如聚辛二酸丁二酯和尼龙66的 $T_g$ 相差107℃，主要由于后者有氢键。

含离子聚合物间的离子键对 $T_g$ 的影响很大。例如聚丙烯酸中加入金属离子可大幅度提高 $T_g$。当加入 $Na^+$，$T_g$ 从106℃提高到280℃，加入 $Cu^{2+}$，$T_g$ 提高到500℃。另一个很说明问题的例子是磷酸盐聚合物。$HPO_3$ 是一个非离子聚合物，其结构为



它的 $T_g$ 只有-10℃，各种磷酸盐则都是离子聚合物，都具有很高的 $T_g$（见表 6-5）。从表中可以看出，正离子的半径愈小，或者其电荷量愈多，则 $T_g$ 愈高。对这种效应可以进行半定量地分析。从 $T_g$ 是等动力学点的概念出发，即在此点，挤出过量自由体积的速度相等。也就是说，挤出自由体积的分子运动的速度是常数。对于这里所讨论的含离子聚合物，决定速度的一步是拆开离子键，因此 $T_g$ 应与拆开离子键所需的功成正比

$$W_{el}=\int_a^\infty F_{el}\,dx=\int_a^\infty \frac{q_a q_c}{x^2}dx \tag{6-57}$$

式中 $F_{el}$ 是离子间的静电力，$x$ 是正负离子间的距离，$q_a$ 和 $q_c$ 分别是负和正离子的电荷量，$a$ 是正负离子的半径和。由积分结果可知，$T_g$ 比例于 $q_a q_c/a$。在有相同负离子盐中，比较正离子对 $T_g$ 的影响时，$q_a$ 可归入比例常数中，因而

$$T_g \propto q_c/a \tag{6-58}$$

图 6-27 是三组含离子聚合物的 $T_g$ 对 $q_c/a$ 图，确实都存在线性关系。

表 6-5 离子键对玻璃化温度的影响

| 物　质 | $T_g$ (℃) | 鲍林半径 (nm) | 电荷 $q$ | $q/a$ |
|---|---|---|---|---|
| $HPO_3$ | -10 | — | — | 0.00 |
| $LiPO_3$ | +335 | 0.060 | 1 | 0.50 |
| $NaPO_3$ | +280 | 0.095 | 1 | 0.42 |
| $Ca(PO_3)_2$ | +520 | 0.099 | 2 | 0.84 |
| $Sr(PO_3)_2$ | +485 | 0.113 | 2 | 0.79 |
| $Ba(PO_3)_2$ | +470 | 0.135 | 2 | 0.73 |
| $Zn(PO_3)_2$ | +520 | 0.074 | 2 | 0.93 |
| $Cd(PO_3)_2$ | +450 | 0.097 | 2 | 0.84 |

注：$a$ = 正离子半径 + 氧负离子半径

单从考虑化学结构对高聚物的玻璃化温度影响的角度出发，有人提出了一种根据经验常数来估算 $T_g$ 的方法。这种方法认为：每一个基团的柔顺性和内聚能密度或极性，几乎与分子中其他基团无关，因此可以假定每一个基团有一个表观的 $T_{gi}$，而一个高聚物的 $T_g$ 则可由其所有基团贡献的加和得到，即

$$T_g=\sum_i n_i T_{gi} \tag{6-59}$$

式中 $n_i$ 是高聚物中第 $i$ 个基团的摩尔分数。类似的估算公式还有

$$T_g=\sum_i Y_i / \sum_i Z_i \tag{6-60}$$

式中 $Y_i$ 是高聚物结构单元中所含各个基团对 $T_g$ 的贡献(经验值)，$Z_i$ 是各个基团在主链上所占的原子数目。用这类方法，可以根据化学结构式初步估计高聚物的 $T_g$，在某些特殊的情况下，有一定参考价值。

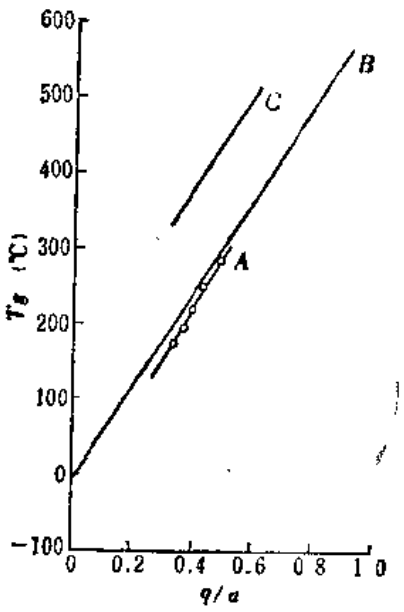



图 6-27 $T_g$ 对 $q/a$ 图

A—聚丙烯酸酯；　B—聚磷酸酯；
C—聚硅酸酯

考虑到化学结构是影响高聚物的玻璃化温度和熔点的主要因素，同一高聚物的这两个特征温度之间，似应存在一定的关系。目前从理论上还没有找到 $T_g$ 与 $T_m$ 的定量关系，但大量实验数据表明对于链结构对称的高聚物，

$$\frac{T_g}{T_m}\approx\frac{1}{2} \tag{6-61}$$

对于不对称的高聚物，则

$$\frac{T_g}{T_m}\approx\frac{2}{3} \tag{6-62}$$

式 (6-61) 和 (6-62) 中 $T_m$ 和 $T_g$ 都用绝对温标计算。这是一条有用的经验规则。例如

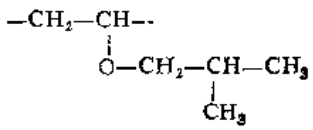
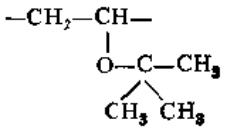
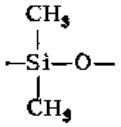
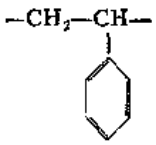
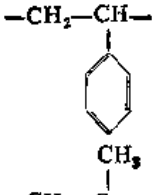
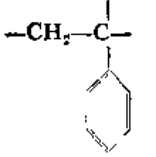
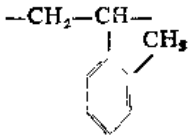
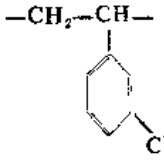
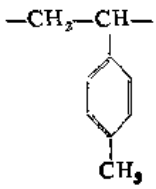
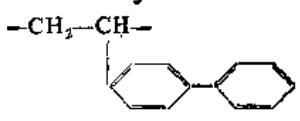
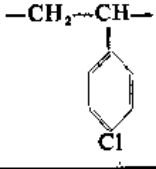
尼龙6的 $T_m=225℃$，按规则预计 $T_g=59℃$，而实验值为50℃，聚对苯二甲酸乙二酯 $T_m=267℃$，按规则预计 $T_g=87℃$，实验值为69℃；聚乙烯 $T_m=137℃$，按规则预计 $T_g=-68℃$，实验值为 $-68℃$，聚偏二氯乙烯 $T_m=198℃$，预计 $T_g=-37.5℃$，实测值为 $-17℃$。

表6-6列出了一些高聚物的玻璃化温度数据，以供参考。

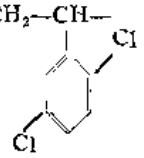
**表6-6 高聚物的玻璃化温度**

| 高聚物 | 重复单元 | $T_g$(℃) |
|---|---|---|
| 聚乙烯 | $-CH_2-CH_2-$ | −68,(−120) |
| 聚丙烯（全同） | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | −10 |
| （无规） | | −20 |
| 聚异丁烯 | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-$ | −70(−73) |
| 聚异戊二烯（顺式） | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2-$ | −73 |
| 聚异戊二烯（反式） | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2-$ | −60(−58) |
| 聚1，4-顺-丁二烯 | $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ | −108(−95) |
| 聚1，4-反-丁二烯 | $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ | −83(−38) |
| 聚1，2-丁二烯（全同） | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{\vert}{CH}}-$ | −4 |
| 聚1-丁烯 | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | −25 |
| 聚1-戊烯 | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-CH_2-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | −40 |
| 聚1-己烯 | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-CH_2-CH_2-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | −50 |
| 聚1-辛烯 | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-(CH_2)_4-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | −65 |
| 聚1-十二烯 | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-(CH_2)_8-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | −25(?) |
| 聚4-甲基-1-戊烯 | $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | 29 |
| 聚甲醛 | $-CH_2-O-$ | −83(−50) |
| 聚氧化乙烯 | $-CH_2-CH_2-O-$ | −66(−53) |
| 聚甲基乙烯基醚 | $-CH_2-\underset{\displaystyle O-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | −13(−20) |
| 聚乙基乙烯基醚 | $-CH_2-\underset{\displaystyle O-CH_2-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | −25(−42) |
| 聚正丁基乙烯基醚 | $-CH_2-\underset{\displaystyle O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | −52(−55) |

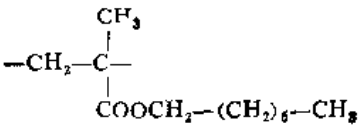
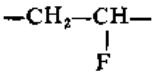
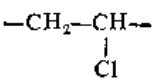
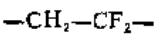
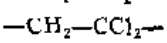
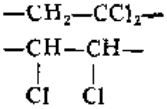
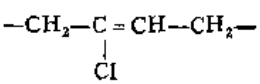
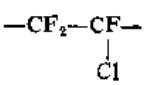
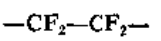
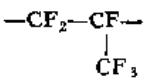
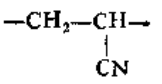
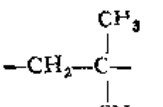
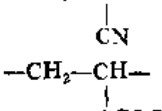
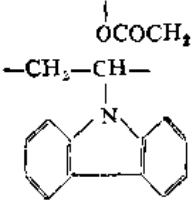
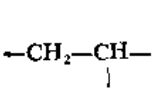
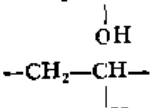
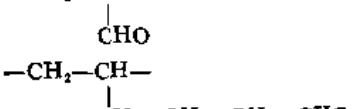
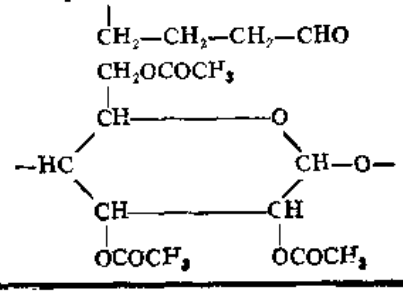
（续表）

| 高　聚　物 | 重复单元 | $T_g$(℃) |
|---|---|---|
| 聚异丁基乙烯基醚 |  | -27(-18) |
| 聚乙烯基叔丁基醚 |  | 88 |
| 聚二甲基硅氧烷 |  | -123 |
| 聚苯乙烯（无规） |  | 100(105) |
| 聚苯乙烯（全同） |  | 100 |
| 聚α-甲基苯乙烯 |  | 192(180) |
| 聚邻甲基苯乙烯 |  | 119(125) |
| 聚间甲基苯乙烯 |  | 72(82) |
| 聚对甲基苯乙烯 |  | 110(126) |
| 聚对苯基苯乙烯 |  | 138(145) |
| 聚对氯苯乙烯 |  | 128 |

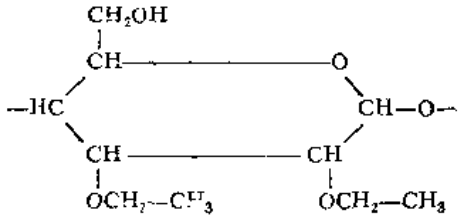
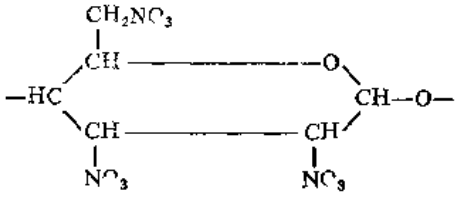
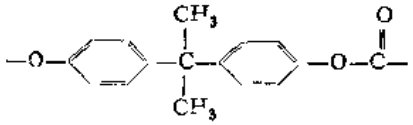
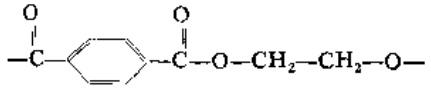
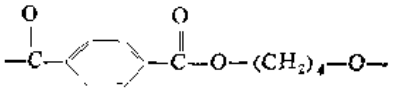
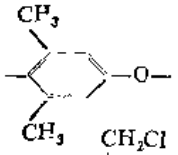
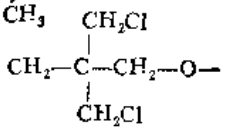
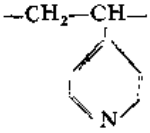
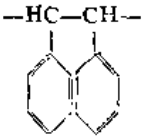
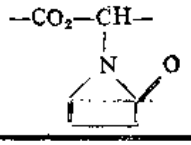
（续表）

| 高　聚　物 | 重　复　单　元 | $T_g$(℃) |
|---|---|---|
| 聚2，5-二氯苯乙烯 |  | 130(115) |
| 聚α-乙烯基萘 |  | 162 |
| 聚丙烯酸甲酯 | $-CH_2-CH-$<br>$\vert$<br>$COOCH_3$ | 3(6) |
| 聚丙烯酸乙酯 | $-CH_2-CH-$<br>$\vert$<br>$COOCH_2-CH_3$ | -24 |
| 聚丙烯酸丁酯 | $-CH_2-CH-$<br>$\vert$<br>$COOCH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | -56 |
| 聚　丙　烯　酸 | $-CH_2-CH-$<br>$\vert$<br>$COOH$ | 106(97) |
| 聚丙烯酸锌 | $-CH_2-CH-$<br>$\vert$<br>$COOZn$ | >300 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯（无规） | $-CH_2-C-$<br>$\vert$<br>$COOCH_3$ | 105 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯（间同） | $-CH_2-C-$<br>$\vert$<br>$COOCH_3$ | 115(105) |
| 聚甲基丙烯酸甲酯（全同） | $-CH_2-C-$<br>$\vert$<br>$COOCH_3$ | 45(55) |
| 聚甲基丙烯酸乙酯 | $-CH_2-C-$<br>$\vert$<br>$COOCH_2-CH_3$ | 65 |
| 聚甲基丙烯酸正丙酯 | $-CH_2-C-$<br>$\vert$<br>$COOCH_2-CH_2-CH_3$ | 35 |
| 聚甲基丙烯酸正丁酯 | $-CH_2-C-$<br>$\vert$<br>$COOCH_2-(CH_2)_2-CH_3$ | 21 |
| 聚甲基丙烯酸正己酯 | $-CH_2-C-$<br>$\vert$<br>$COOCH_2-(CH_2)_4-CH_3$ | -5 |

（续表）

| 高　聚　物 | 重　复　单　元 | $T_g$(℃) |
|---|---|---|
| 聚甲基丙烯酸正辛酯 |  | -20 |
| 聚氟乙烯 |  | 40(-20) |
| 聚氯乙烯 |  | 87(81) |
| 聚偏二氟乙烯 |  | -40(-46) |
| 聚偏二氯乙烯 |  | -19(-17) |
| 聚1，2-二氯乙烯 |  | 145 |
| 聚氯丁二烯 |  | 50 |
| 聚三氟氯乙烯 |  | 45 |
| 聚四氟乙烯 |  | 120?(-65) |
| 聚全氟丙烯 |  | 11 |
| 聚丙烯腈(间同) |  | 104(130) |
| 聚甲基丙烯腈 |  | 120 |
| 聚乙酸乙烯酯 |  | 28 |
| 聚乙烯咔唑 |  | 208(150) |
| 聚乙烯醇 |  | 85 |
| 聚乙烯基甲醛 |  | 105 |
| 聚乙烯基丁醛 |  | 49(59) |
| 三醋酸纤维素 |  | 1057 |

（续表）

| 高聚物 | 重复单元 | $T_g$(℃) |
|---|---|---|
| 乙基纤维素 |  | 43 |
| 三硝酸纤维素 |  | 53 |
| 聚碳酸酯 |  | 150 |
| 聚己二酸乙二酯 | $-O(CH_2)_2OCO-(CH_2)_4-CO-$ | −70 |
| 聚辛二酸丁二酯 | $-O-(CO_2)_4-OCO-(CH_2)_6CO$ | −57 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 |  | 69 |
| 聚对苯二甲酸丁二酯 |  | 40 |
| 尼龙 6 | $-NH-(CH_2)_5-CO-$ | 50(40) |
| 尼龙 10 | $-NH-(CH_2)_9CO-$ | 42 |
| 尼龙 11 | $-NH(CH_2)_{10}CO-$ | 43(45) |
| 尼龙 12 | $-NH(CH_2)_{11}CO-$ | 42 |
| 尼龙 66 | $-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-$ | 50(57) |
| 尼龙 610 | $-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO-$ | 40(44) |
| 聚苯醚 |  | 220(210) |
| 聚氯醚 |  | 10 |
| 聚乙烯基吡啶 |  | 8 |
| 聚苊烯 |  | 264(321) |
| 聚乙烯基吡咯酮 |  | 175 |

注：括弧中的数据文献上也有报道。

2. 其他结构因素的影响

(1)共聚

无规共聚物的 $T_g$ 介于两种共聚组分单体的均聚物的 $T_g$ 之间，随着共聚物组成的变化，其 $T_g$ 值在两均聚物 $T_g$ 之间作线性的或非线性的变化。图 6-28 是苯乙烯与另外四个单体分别组成的四种无规共聚物的 $T_g$ 随组成的变化，包含了线性和非线性变化的诸类型。显然，无规共聚是连续改变 $T_g$ 的好方法。对 $T_g$ 较高的组分而言，另一 $T_g$ 较低组分的引入，其作用与增塑相似，因此，相对于外加增塑剂的情况，有人把共聚作用称作内增塑作用。

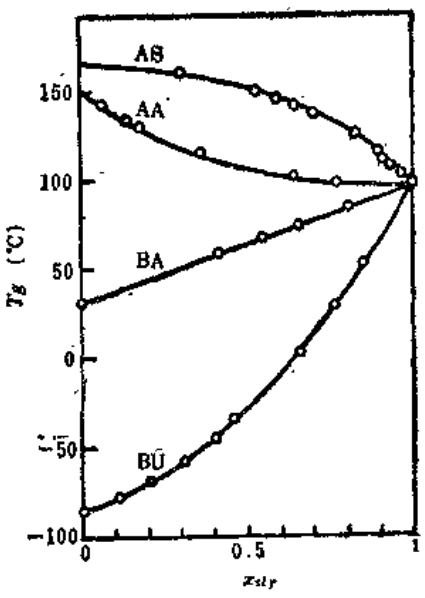



图 6-28 苯乙烯和丙烯酸(AS)、丙烯酰胺(AA)、丙烯酸叔丁酯(BA)、丁二烯(BU)自由基聚合得到的共聚物的玻璃化转变温度 $T_g$ 与苯乙烯单体的摩尔分数 $x_{st}$ 的依赖关系

基于无规共聚物的 $T_g$ 应由两个组分结构共同贡献的结果的设想，共聚物的 $T_g$ 与组分均聚物的 $T_{g_1}$ 和 $T_{g_2}$ 之间，应存在某种定量的关系。已报道的这类关系已有很多，其中有经验关系式，也有半经验关系。这里只能介绍其中几种比较常用的关系。

如果把共聚物的 $T_g$ 看作是其组分均聚物 $T_{g_A}$ 和 $T_{g_B}$ 的适当的重均值，则可得到如下简单的关系式

$$K_A W_A (T_g - T_{g_A}) + K_B W_B (T_g - T_{g_B}) = 0 \quad (6\text{-}63)$$

式中 $K_A$ 和 $K_B$ 分别为组分 $A$ 和 $B$ 的特征常数，$W_A$ 和 $W_B$ 分别为组分 $A$ 和 $B$ 的重量分数。取 $K = K_B/K_A$，则上式可以改写成共聚物 $T_g$ 对其组分重量分数 $W_A$ 或 $W_B$ 的线性关系

$$T_g = K\,(T_{g_B} - T_g)\,\frac{W_B}{W_A} + T_{g_A}$$

$$T_g = -\,(T_g - T_{g_A})\,\frac{1}{K}\,\frac{W_A}{W_B} + T_{g_B} \quad (6\text{-}64)$$

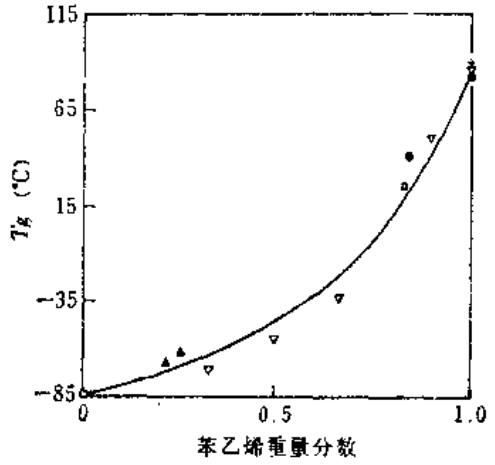



图 6-29 苯乙烯-丁二烯无规共聚物的 $T_g$ 对组成关系

点为实验值；线为式 (6-65) 的计算值，取 K = 0.28

因为 $W_A + W_B = 1$，代入式(6-63)，也可解得

$$T_g = \frac{T_{g_A} + (KT_{g_B} - T_{g_A})W_B}{1 + (K-1)W_B} \quad (6\text{-}65)$$

此式通常被称为 Gordon-Taylor 方程式，被广泛应用于非晶无规共聚物中。图 6-29 是一组苯乙烯-丁二烯共聚物的 $T_g$ 实验值(点)与按式 (6-65) 计算 (取 K = 0.28) 的理论曲线的对照，理论预测与实验结果基本一致。

Gibbs-DiMarzio 理论也可用来预测无规共聚物的 $T_g$。从 G-D 模型的两个特征参数之一的弯曲能 $\varepsilon$ 出发，假定由 $A$ 和 $B$ 两种单体单元组成的无规共聚物的弯曲能，是两个组分聚合物的弯曲能 $\varepsilon_A$ 和 $\varepsilon_B$ 的线性加和，即

$$\varepsilon = X_A \varepsilon_A + X_B \varepsilon_B \quad (6\text{-}66)$$

式中 $X_A$ 和 $X_B$ 分别是组分 $A$ 和 $B$ 的摩尔分数。取弯曲能的“普适值” $\varepsilon=2.26kT_g$ 代入式（6-66），即得

$$T_g=X_AT_{g_A}+X_BT_{g_B} \tag{6-67}$$

式中 $T_{g_A}$ 和 $T_{g_B}$ 分别是组分 $A$ 和 $B$ 的均聚物的 $T_g$。

由于玻璃化温度和链的柔顺性有关，也和键的构象能有关，所以 $T_g$ 依赖于链中所有各种类型的键的比例以及键的构象能，经验上可以用下列表示

$$\frac{1}{T_g}=\frac{W_AP_{AA}}{T_{gAA}}+\frac{W_AP_{AB}+W_BP_{AB}}{T_{gAB}}+\frac{W_BP_{BB}}{T_{gBB}} \tag{6-68}$$

式中 $W_A$ 和 $W_B$ 是单体单元 $A$ 和 $B$ 的质量分数；$P_{AA}$、$P_{AB}$ 和 $P_{BB}$ 分别是 $AA$、$AB$、$BA$ 和 $BB$ 的成键几率；$T_g$、$T_{gAA}$、$T_{gAB}=T_{gBA}$ 和 $T_{gBB}$ 分别是共聚物、$A$ 均聚物、$AB$ 交替共聚物和 $B$ 均聚物的 $T_g$。当 $AB$ 键的分数小到可忽略时，则式（6-68）可简化为

$$\frac{1}{T_g}=\frac{W_A}{T_{gA}}+\frac{W_B}{T_{gB}} \tag{6-69}$$

此式通常称为 Fox 方程，其形式简单，也有广泛的应用。

此外，L.Mandelkern 还提出了另一个方程

$$\frac{1}{T_g}=\frac{1}{W_A+RW_B}\left(\frac{W_A}{T_{gA}}+\frac{W_BR}{T_{gB}}\right) \tag{6-70}$$

式中 $R$ 是共聚物的一个特征常数。

上述诸式都是用来描述无规共聚物的 $T_g$ 与共聚物组成和组分均聚物 $T_g$ 之间的关系的。它们具有不同的形式，分别适应于不同的情况。其实，诸方程均可从式（6-63）出发，通过某些附加的假定或简化得到。当取 $R\equiv T_{gB}K_B/T_{gA}K_A$ 时，可得 Mandelkern 方程；进一步令 $R=1$ 时，便得 Fox 方程；而当以 $W_A=X_AM_A$ 和 $W_B=X_BM_B$ 代入式（6-64），并令 $K_AM_A=K_BM_B$ 时，便可得到式（6-67），这里 $M_A$ 和 $M_B$ 分别是单体单元 $A$ 和 $B$ 的分子量。

非无规共聚物中，最简单的情况是交替共聚，它可以看作是由两种单体组成一个重复单元的均聚物，因此仍然只有一个 $T_g$。而嵌段或接枝共聚物的情况则要复杂些。决定性的因素是两种组分均聚物是否相溶，如果能够相溶，则可形成均相材料，只有一个 $T_g$，而若不能相溶，则发生相分离，形成两相体系，各相有一个 $T_g$，其值接近于组分均聚物的 $T_g$。嵌段共聚物的嵌段数目和嵌段长度，接枝共聚物的接枝密度和支链长度，以及组分的比例，都对组分的相容性有影响，因而也对 $T_g$ 有影响。

（2）交联

随着交联点密度的增加，高聚物的自由体积减少，分子链的活动受到约束的程度也增加，相邻交联点（化学交联点和物理交联点全考虑在内）之间的平均链长变小，所以交联作用使 $T_g$ 升高。

表 6-7 是以二乙烯基苯作为交联剂的交联聚苯乙烯的 $T_g$ 值。二乙烯基苯含量愈高表示交联度愈大，交联度愈大，$T_g$ 增加愈多，它们之间的定量关系可用下式表示

$$T_{gx}=T_g+K_x\rho_x \tag{6-71}$$

式中 $T_{gx}$ 是交联高聚物的玻璃化温度，$T_g$ 是未交联的高聚物的玻璃化温度，$K_x$ 是一常数，$\rho_x$ 是交联密度。

表 6-7 交联作用对聚苯乙烯 $T_g$ 的影响

| 二乙烯苯 % | $T_g$(℃) | 交联点之间的平均链节数 |
|---|---|---|
| 0 | 87 | |
| 0.6 | 89.5 | 172 |
| 0.8 | 92 | 101 |
| 1.0 | 94.5 | 92 |
| 1.5 | 97 | 58 |

Nielsen 认为，在使用交联剂进行交联时，必须同时考虑交联与共聚两种效应。后一种效应是由于在交联时，引入了化学上与原高聚物不同的组分，而且随交联度的增加，交联高聚物的组成逐渐变化。共聚效应可能提高或降低交联高聚物的 $T_{go}$ 根据一些实验数据，他提出了如下经验关系式

$$T_{gx}-T_{go}\approx\frac{3.9\times10^4}{\overline{M}c} \tag{6-72}$$

式中 $\overline{M}c$ 是交联点之间有效链的数均分子量，$T_{go}$ 是具有与交联高聚物相同化学组成的未交联聚合物的玻璃化温度。

(3) 分子量

分子量的增加使 $T_g$ 增加，特别是当分子量较低时，这种影响更为明显。当分子量超过一定程度以后，$T_g$ 随分子量的增加就不明显了（图 6-30）。这是因为在分子链的两头各有一个链端链段。这种链端链段的活动能力要比一般的链段来得大。分子量越低时，链端链段的比例越高，所以 $T_g$ 也愈低。随着分子量的增大，链端链段的比例不断地减少，所以 $T_g$ 不断增高，分子量增大到一定程度后，链端链段的比例可以忽略不计，所以 $T_g$ 与分子量的关系不大。如以 $T_g$ 对分子量的倒数作图可得一直线（图 6-31），直线方程为

$$T_g=T_g(\infty)-\frac{K}{\overline{M}_n} \tag{6-73}$$

式中 $T_g(\infty)$是分子量为无限大时高聚物的玻璃化温度，$K$ 是每一个高聚物的特征常数，可从直线斜率得到，$\overline{M}_n$ 是数均分子量。

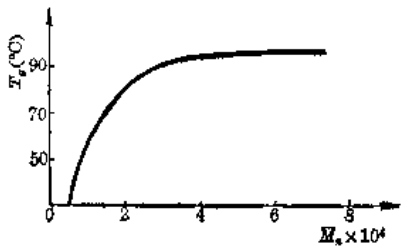



图 6-30 PMMA 的分子量与 $T_g$ 的关系

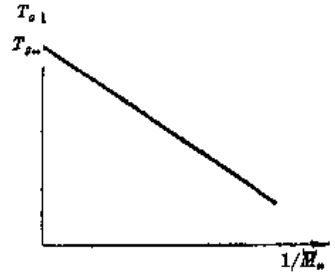



图 6-31 高聚物的 $T_g$ 对分子量倒数作图

从自由体积概念出发，可以导出上述关系式。因为链端具有较大的活动性，可以认为它比处在分子链中央的同样原子数目的基团贡献更多的自由体积。如果每个链端对高聚物贡献的超额自由体积为 $\theta$，每根分子链贡献为 $2\theta$，每克重的分子链的贡献即为 $2\theta\widetilde{N}/\overline{M}_n$，其中 $\widetilde{N}$是阿佛加德罗常数，根据自由体积理论，玻璃化转变时，高聚物具有相同的自由体积分数，则有

$$\frac{2\widetilde{N}\theta}{\overline{M}_n}=\alpha_f'[T_g(\infty)-T_g] \tag{6-74}$$

式中 $\alpha_f'$ 是单位重量高聚物的自由体积膨胀率（单位为厘米$^3$/克·度），写成与式（6-32）相似的形式

$$T_g=T_g(\infty)-\frac{2\widetilde{N}\theta}{\alpha_f'}\frac{1}{\overline{M}_n} \tag{6-75}$$

与式（6-73）比较，可得常数

$$K=\frac{2\widetilde{N}\theta}{\alpha_f'} \tag{6-76}$$

可见，由 $T_g$ 对 $1/\overline{M}_n$图的斜率，可以计算出一个链端的超额自由体积贡献 $\theta$，即由宏观的实验测量，可以计算得到这个微观的分子参数的值。大量测量表明，$\theta$ 的大小与一个重复单元的体积同一数量级，通常约在 20 至 50 埃$^3$ 之间。

（4）增塑剂或稀释剂

增塑剂对 $T_g$ 的影响是相当显著的。玻璃化温度较高的聚合物，在加入增塑剂以后，可以使 $T_g$ 明显地下降。目前在塑料生产中大量添加增塑剂的，主要是聚氯乙烯制品。增塑剂是聚氯乙烯塑料不可缺少的一个组分。这不但是为了便于加工，也是为了使制品能够满足各种不同的使用要求，由表 6-8 数据可以看到，纯的聚氯乙烯 $T_g$=78℃，在室温下是硬性塑料，加入 45% 的增塑剂后，$T_g$=－30℃，可作为橡胶代用品。聚氯乙烯常用的增塑剂一般是分子量较大的酯类低分子化合物，例如苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯，癸二酸二辛酯，磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、烷基磺酸苯酯等。这些增塑剂加入以后使 $T_g$ 下降的原因有二：其一是增塑剂上的极性基团与聚氯乙烯上的 —Cl 有相互吸引的作用，减少了聚氯乙烯分子之间—Cl 与—Cl 的相互作用，因而增塑剂的加入，相当于把 —Cl 基团遮盖起来，称为屏蔽作用，结果使物理交联点减少；其二是增塑剂的分子比聚氯乙烯分子小得多，它们活动比较容易，可以很方便地提供链段活动时所需要的空间。上述两个原因都导致聚氯乙烯 $T_g$ 的下降。

**表 6-8 邻苯二甲酸二辛酯对聚氯乙烯 $T_g$ 的影响**

| 塑增剂含量（%） | 聚氯乙烯的 $T_g$（℃） |
|---|---|
| 0 | 78 |
| 10 | 50 |
| 20 | 29 |
| 30 | 3 |
| 40 | －16 |
| 45 | －30 |

用自由体积理论来预言增塑剂降低 $T_g$ 的效应很方便。如果高聚物和增塑剂存在体积加和性，则增塑体系在其 $T_g$ 以上的自由体积分数可以写成

$$f_T=f_g+\alpha_{fp}(T-T_{gp})\phi_p+\alpha_{fd}(T-T_{gd})\phi_d \tag{6-77}$$

式中下标 $p$ 和 $d$ 分别表示聚合物和增塑剂（或稀释剂），$\phi$ 是体积分数。$\phi_p+\phi_d=1$．当 $T=T_g$时，$f_T=f_g$，则有

$$\alpha_{fp}(T_g-T_{gp})\phi_p+\alpha_{fd}(T_g-T_{gd})\phi_d=0 \tag{6-78}$$

解出 $T_g$ 得

$$T_g=\frac{\alpha_{fp}\phi_pT_{gp}+\alpha_{fd}(1-\phi_p)T_{gd}}{\alpha_{fp}\phi_p+\alpha_{fd}(1-\phi_p)} \tag{6-79}$$

用式（6-79)预测增塑剂或稀释剂对 $T_g$ 的影响，与实验结果基本相符。图 6-32 是聚甲基丙烯酸甲酯同苯二甲酸二乙酯稀释体系的实验结果与由式（6-79）得到的 $T_g$ 对 $\phi_p$ 的理论曲线，计算时取 $\alpha_{fd}=10\times10^{-4}$/ 度，$T_{gd}=-65$℃.如果取近似 $\alpha_{fd}\approx\alpha_{fp}$，则式（6-79）简化为

$$T_g=\phi_pT_{gp}+\phi_dT_{gd} \tag{6-80}$$

或者将式（6-78）中的体积分数换算成重量分数，即取 $\phi_d=W_d/\rho_d$ 和 $\phi_p=W_p/\rho_p$ 代入式（6-78）中，并取近似 $T_{gd}\alpha_{fd}\approx T_{gp}\alpha_{fp}$，则有

$$\frac{1}{T_g}=\frac{W_d}{T_{gd}}+\frac{W_p}{T_{gp}} \tag{6-81}$$

式（6-80）和（6-81）是较为简单的近似式，也常用来估计增塑高聚物的 $T_g$。

通常，共聚作用在降低熔点的效应比增塑作用更为有效，而增塑作用在降低玻璃化温度的效应比共聚效应更为有效（图6-33）。这一概念在塑料应用中很重要。

3．外界条件的影响

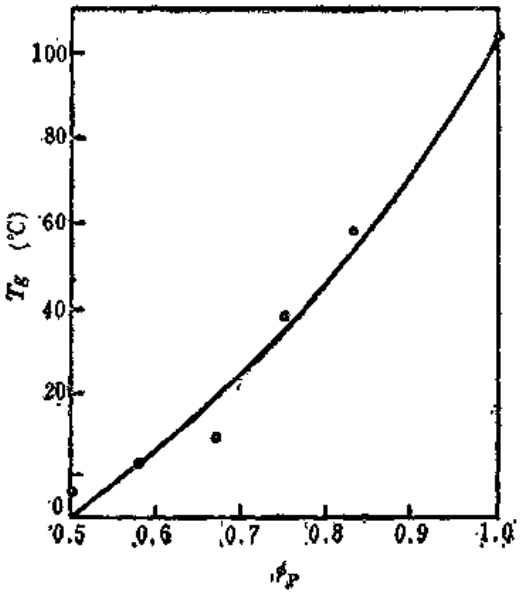



图 6-32　聚甲基丙烯酸甲酯-苯二甲酸二乙酯体系的 $T_g$ 对 $\phi_p$ 图

曲线由式（6-79）计算取 $\alpha_{fd}=10\times10^{-4}$/度，$T_{gd}=-65$℃

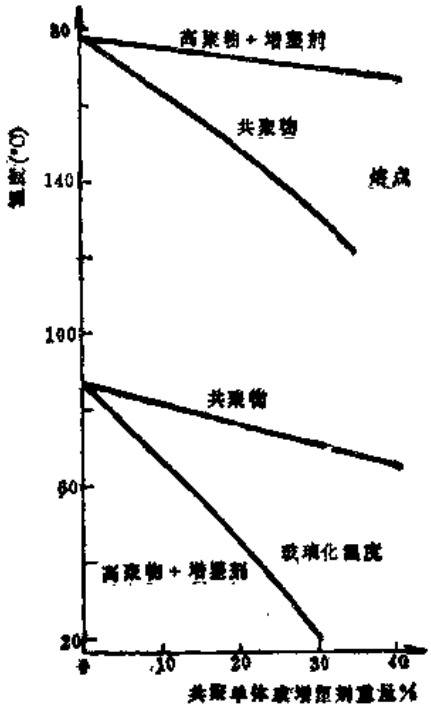



图 6-33　共聚和增塑对高聚物 $T_g$ 和 $T_m$ 影响的比较

(1) 升温速度　由于玻璃化转变不是热力学的平衡过程，测量 $T_g$ 时，随着升温速度的减慢，所得数值偏低。在降温测量中，降温速度减慢，测得的 $T_g$ 也向低温方向移动（图 6-21）。按照自由体积概念，在 $T_g$ 以上，随着温度的降低，分子通过链段运动进行位置调整，腾出多余的自由体积，并使它们逐渐扩散出去，因此高聚物在冷却的体积收缩过程中，自由体积也逐渐减少，但是由于温度降低，粘度增大，这种位置调整不能及时进行，致使高聚物的体积总比该温度下最后应具有的平衡体积为大，在比容-温度曲线上则偏离平衡线，发生拐折。冷却速度愈快，则拐折得愈早，因此所得 $T_g$ 愈高。一般地说，升温速率降低 10 倍，$T_g$ 降低 3℃。通常采用的升温速度是 1℃/分。

(2) 外力　单向的外力促使链段运动，因而使 $T_g$ 降低，外力越大，$T_g$ 降低越多。例如有报道聚氯乙烯在200公斤/厘米²的张力作用下，$T_g$ 降到50℃。Boyer导出了 $T_g$ 与张力 $f$ 的关系

$$T_g = A - Bf \qquad (6\text{-}82)$$

式中 $A$、$B$ 均为常数。硫化橡胶的实验结果（图 6-34）证实了 $T_g$ 与 $f$ 之间的线性关系。

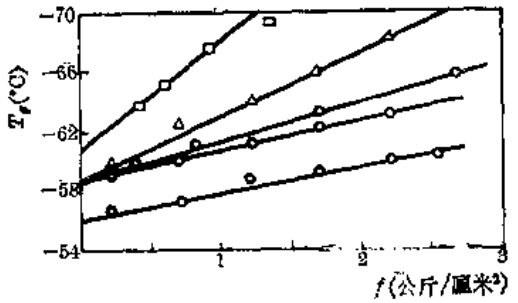


图 6-34　硫化橡胶的 $T_g$ 与外力的关系

(3) 围压力　随着高聚物周围流体静压力的增加，许多高聚物的 $T_g$ 线性地升高。例如，含硫量为 19.5% 的硫化橡胶在常压下 $T_g$ = 36 ℃，当压力增加到 80 兆帕斯卡（800 大气压）时，$T_g$ = 45 ℃。这一实验事实与自由体积理论得到的式（6-30）和热力学理论的预言是一致的。图 6-35 是几种物质的玻璃化温度时压力的关系图。可以看到几个物质的数据在很宽的压力范围内仍保持良好的线性关系。

显然，在常压附近的小压力变化对 $T_g$ 的影响是可以忽略的，但是，当研究在高压下应用的高聚物时，则玻璃化转变的压力效应是一个不容忽视的实际问题。例如，对用于海底或其他高压环境的材料，需承受的静压力可达10—$10^3$兆帕斯卡（即 $10^2$—$10^3$ 大气压），在这些场合下，$T_g$ 可有较显著地升高。

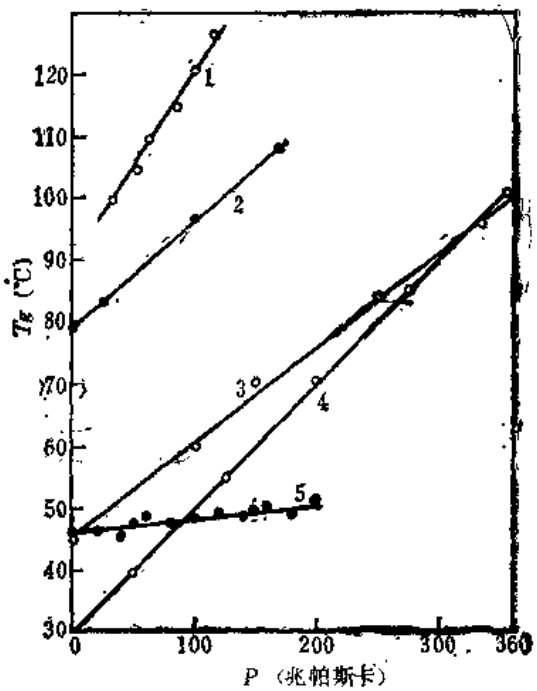


图 6-35　玻璃化温度对压力关系图
1—聚苯乙烯；　2—酚酞；　3—酚醛树脂；
4—松香；　5—水杨苷。

(4) 测量的频率　由于玻璃化转变是一个松弛过程，外力作用的速度不同将引起转变点的移动。用动态方法测量的玻璃化温度 $T_g$ 通常要比静态的膨胀计法测得的 $T_g$ 高，而且 $T_g$ 随测量频率 $\nu$ 增加而升高（图6-36）

$$\log \nu = a - \frac{b}{T_g} \qquad (6\text{-}83)$$

式中 $a$、$b$ 都是常数。各种测量玻璃化温度的方法使用的频率（或者相当于某种频率）范围不同，因而对同一聚合物测得的结果不

表 6-9 聚氯醚的玻璃化温度 $T_g$

| 测量方法 | 介电 | 动态力学 | 慢拉伸 | 膨胀计法 |
|---|---|---|---|---|
| 频率（赫） | 1000 | 89 | 3 | $10^{-3}$ |
| $T_g$(℃) | 32 | 25 | 15 | 7 |

同。表 6-9 给出了几种方法测量聚氯醚的结果。

按照测量时所用的频率或折合频率的差别，可将 $T_g$ 的测量方法分成静态方法和动态方法两类，前者包括测量体积变化的膨胀计法、测量热容变化的差热分析法和测量折光指数变化的方法等；后者指动态力学测量、介电性质测量和宽谱线核磁共振谱的测量等。用不用方法测量得到同一聚合物的 $T_g$ 可能不同，但它们之间存在一定的换算关系。

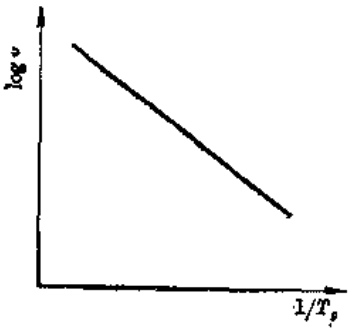



图 6-36 高聚物的玻璃化转变的频率依赖性

玻璃化转变是高聚物链段运动的冻结或解冻过程，而链段运动的几率 $P$ 与自由体积分数 $f$ 有关。当 $f\to 0$ 时，$P=0$，当 $f\to\infty$ 时，$P=1$。因此，几率函数的形式可以取为

$$P=\exp(-B/f) \tag{6-84}$$

式中 $B$ 是常数。取测量频率的倒数作为测量周期 $t$，并近似假定 $Pt=K$ 为常数，则

$$\log Pt=-\frac{B}{f}\log e+\log t=\log K \tag{6-85}$$

两种方法对应的测量周期的对数差可写成

$$\log t_2-\log t_1=B(\log e)\left(\frac{1}{f_2}-\frac{1}{f_1}\right) \tag{6-86}$$

因此，时间标尺的变化相当于自由体积分数的变化，较短的测量周期相当于较大的自由体积分数。取 $f_1=f_g$，并将式（6-11）代入式（6-86），并令 $T=T'_g$ 即得

$$\log t_2-\log t_1=B(\log e)\left[\frac{1}{f_g+\alpha_f(T'_g-T_g)}-\frac{1}{f_g}\right]$$

$$=-\frac{B}{2.303f_g}\left[\frac{T'_g-T_g}{f_g/\alpha_f+(T'_g-T_g)}\right] \tag{6-87}$$

此式与 WLF 方程式（6-12）具有相同形式，可取二经验常数值，即 $B/2.303\,f_g=17.44$，

表 6-10 各种玻璃化温度测量方法的折合周期

| 方法 | 折合周期（秒） |
|---|---|
| 热膨胀 | $10^{4}$ |
| 针入法 | $10^{2}$ |
| 力学损耗* | $10^{3}$—$10^{-7}$ |
| 回弹性 | $10^{-5}$ |
| 介电损耗* | $10^{4}$—$10^{-11}$ |
| 宽谱线核磁共振谱 | $10^{-4}$—$10^{-5}$ |
| 核磁共振自旋-晶格松弛 | $10^{-7}$—$10^{-8}$ |

* 使用该法频率可变

$f_g/a_f=51.6$，并令 $\log t_2-\log t_1=-\log a_t$，$a_t$ 为移动因子，解出 $T'_g$ 得

$$T'_g=T_g+\frac{51.6\log a_t}{17.44-\log a_t} \tag{6-88}$$

此式是 WLF 方程的另一形式，也在 $T_g$ 到 $T_g+100℃$ 范围内适用。通过式（6-88），只要知道测量方法的折合测量周期（见表 6-10），求出移动因子 $a_t$，就可以将不同方法测量的 $T_g$ 值互相换算。

### 6.2.4 玻璃化转变的多维性

上面讨论玻璃化转变，是在固定压力、频率等条件下，改变温度来观察玻璃化转变现象，因此我们得到的是玻璃化温度。其实，玻璃化温度只不过是测定玻璃化转变的一个指标，如果保持温度不变，而改变其他因素，我们也能观察到玻璃化转变现象，这就是玻璃化转变的多维性。

（1）玻璃化转变压力　在等温条件下观察高聚物的比容随压力的变化，得到的 $v$ 对 $P$ 的图（图 6-37）上，在高聚物发生玻璃化转变处，曲线发生转折，对应的压力就称为玻璃化转变压力，用 $P_g$ 表示。

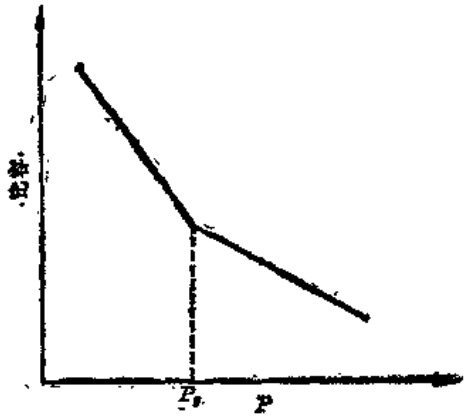



图 6-37　高聚物的比容-压力关系图

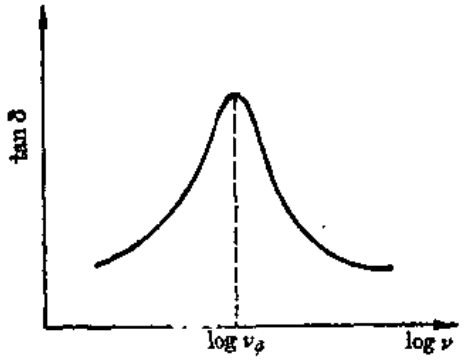



图 6-38　高聚物的 $\tan\delta$ 对 $\log\nu$ 作图

（2）玻璃化转变频率　在介电测量中，保持温度不变，而改变电场频率，也能观察到高聚物的玻璃化转变现象，介电损耗在某一频率下出现极大值(图6-38)，介电损耗峰对应的电场频率即高聚物的玻璃化转变频率。

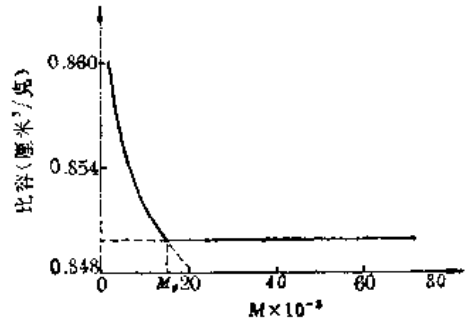



图 6-39　375KPMMA 的比容-分子量关系

（3）玻璃化转变分子量　在一定温度下，分子量小的高聚物是液体，分子量大的是玻璃体，因此，在比容对分子量曲线上也出现转折。图 6-39 是聚甲基丙烯酸的比容-分子量曲线，在 375 K 时玻璃化转变分子量为 $1.5\times10^4$。

此外，还可以有玻璃化转变增塑剂浓度（见图6-19）、玻璃化转变共聚物组成等。由于改变温度来观察玻璃化转变现象最为方便，又具有实际意义，所以，通常玻璃化温度仍然是指示玻璃化转变的最重要的指标。

## 第三节　高聚物的粘性流动[4.13-21]

热塑性塑料成型过程一般需经历加热塑化、流动成型和冷却固化三个基本步骤。所谓加热塑化就是经过加热使固体高聚物变成粘性流体；流动成型是借助注塑机或挤塑机的柱塞或螺杆的移动，以很高的压力将粘性流体注入温度较低的闭合模具内，或以很高的压力将粘性流体从所要求形状的口模挤出，得到连续的型材；冷却固化是用冷却的方法使制品从粘流态变成玻璃态。

其实不仅是塑料，合成纤维的纺丝和橡胶制品的成型也是如此。可以说，几乎所有高聚物都是利用其粘流态下的流动行为进行加工成型的，而且由于高聚物大多在300℃以下进入粘流态，比其他材料的流动温度低，给加工成型带来了很多方便。高分子材料易于加工成型的特点，正是它比金属材料和其他无机材料优越的一个重要方面。为了正确有效地进行加工成型，了解和掌握高聚物的粘流温度和粘性流动规律是很重要的。

从第二章的讨论，我们已经看到，高聚物的聚集态结构对材料性质的重大影响，而材料的聚集态常是在加工成型中形成的。由于高聚物的流动性质表现出非理想的行为，增加了成型制品的质量控制的复杂性，提高制品质量的要求推动着对高聚物流动行为的研究，逐渐形成了现代流变学的一个重要分支——高聚物流变学。

流变学是研究物质流动和变形的一门科学。流变学的研究对象涉及自然界发生的各种流动和变形过程，因而广泛渗透到许多技术领域，从地球的大板块漂移、气象、地震、石油开采、化工过程、食品加工，一直到生物体的新陈代谢和血液循环等，是一门非常重要的学科。高聚物流变学研究的对象包括高聚物固体和流体，本节局限于后者，着重讨论高聚物熔体的流动行为。高聚物浓溶液的流动行为与熔体相似，有时也附带提及。限于篇幅，这里不按流变学系统作详细介绍，而是在讨论高聚物流动行为时，介绍高聚物流变学的基本观点和结论。

### 6.3.1 高聚物粘性流动的特点

1. 高分子流动是通过链段的位移运动来完成的

一般液体的流动，可以用简单的模型来说明：低分子液体中存在着许多与分子尺寸要当的孔穴。当没有外力存在时，靠分子的热运动，孔穴周围的分子向孔穴跃迁的几率是相等的，这时孔穴与分子不断交换位置的结果只是分子扩散运动；外力存在使分子沿作用力方向跃迁的几率比其他方向大。分子向前跃迁后，分子原来占有的位置成了新的孔穴，又让后面的分子向前跃迁。分子在外力方向上的从优跃迁，使分子通过分子间的孔穴相继向某一方向移动，形成液体的宏观的流动现象。

当温度升高，分子热运动能量增加，液体中的孔穴也随着增加和膨胀，使流动的阻力减少。如果以粘度 $\eta$ 表示流动阻力的大小，则液体的粘度与温度 $T$ 之间有如下关系

$$\eta = Ae^{\Delta E_\eta/RT} \tag{6-89}$$

式中 $A$ 是一个常数，$\Delta E_\eta$ 称流动活化能，是分子向孔穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能量，其值可以由测定不同温度下液体的粘度，然后作 $\ln\eta$ 对 $1/T$ 图，从所得到直线的斜率计算出来。分子向孔穴跃迁的过程与分子从液面向空间飞出的过程相似，因此流动活

化能与蒸发热之间存在如下关系

$$\Delta E_\eta = \beta \Delta H_v \tag{6-90}$$

式中 $\beta$ 是比例常数，一般低分子 $\beta \approx 1/3—1/4$。对于烃类化合物，$\Delta H_v$ 随分子量而增加，大约每增加一个 $—CH_2—$，$\Delta H_v$ 增加8.4千焦/摩尔（2千卡/摩尔），因而当分子量每增加一个 $—CH_2—$ 时，$\Delta E_\eta$ 大约要增加2.1千焦/摩尔（500卡/摩尔）。

如果原封不动地将低分子流动的孔穴理论，搬到高分子中，便会遇到困难。首先，在高分子熔体中要形成许多能容纳下整个大分子的孔穴是困难的；其次，按照低分子流动活化能变化规律推算，一个含有1000个 $—CH_2—$ 的长链分子，$\Delta E_\eta$ 约需2.1兆焦/摩尔（500千卡/摩尔），而C—C键能却只有3.4千焦/摩尔（80千卡/摩尔），就等于说，高分子在流动发生之前早已破坏了。测定一系列烃类同系物的流动活化能的结果表明，当碳原子数增加到20—30个以上时，流动活化能达到一极限值（图6-40）；测定不同分子量的高聚物的流动活化能也发现与分子量无关。

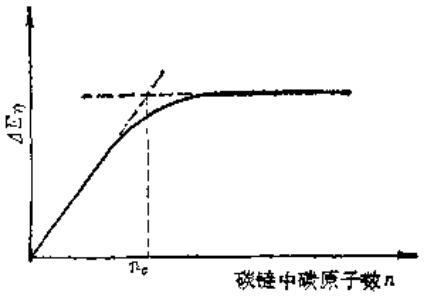



图6-40 流动活化能与碳链中碳原子数的关系 $n_c = 20-30$

这些实验事实说明，高分子的流动不是简单的整个分子的迁移，而是通过链段的相继跃迁来实现的。形象地说，这种流动类似于蚯蚓的蠕动。这种流动模型并不需在高聚物熔体中产生整个分子链那样大小的孔穴，而只要如链段大小的孔穴就可以了。这里的链段也称流动单元，尺寸大小约含几十个主链原子。

2. 高分子流动不符合牛顿流体的流动规律

低分子液体流动时，流速越大，受到的阻力也越大，剪切应力 $\sigma$ 与剪切速率 $d\gamma/dt = \dot{\gamma}$ 成正比

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \tag{6-91}$$

式（6-91）称为牛顿流体公式，比例常数 $\eta$ 称为粘度，是液体流动速度梯度（剪切速率）为1秒$^{-1}$时，单位面积上所受到的阻力（剪切力），国际单位制是牛顿·秒/米$^2$，即帕斯卡·秒，cgs制单位是达因·秒/厘米$^2$，或克/厘米·秒，又称为泊，1泊＝0.1帕斯卡·秒。粘度不随剪切应力和剪切速率的大小而改变，始终保持常数的流体，通称为牛顿流体，低分子液体和高分子的稀溶液属于这一类。

凡是不符合牛顿流体公式的流体，统称为非牛顿流体，其中流变行为与时间无关的有假塑性流体、胀塑性流体和宾汉（Bingham）流体，它们的流动曲线如图6-41所示。

大多数高聚物熔体和浓溶液属假塑性流体，其粘度随剪切速率的增加而减小（见图6-42），即所谓剪切变稀。这是因为高分子在流动时各液层间总存在一定的速度梯度，细而长的大分子若同时穿过几个流速不等的液层时，同一个大分子的各个部分就要以不同速度前进，这种情况显然是不能持久的。因此，在流动时，每个长链分子总是力图使自己全部进入同一流速的流层。不同流速液层的平行分布就导致了大分子在流动方向上的取向。这种现象犹如河流中随同流水一起流动的绳子（细而长）一样，它们总是自然地顺着水流方向纵向排列的，高聚物在流动过程中随剪切速率或剪切应力的增加，由于分子的取向使

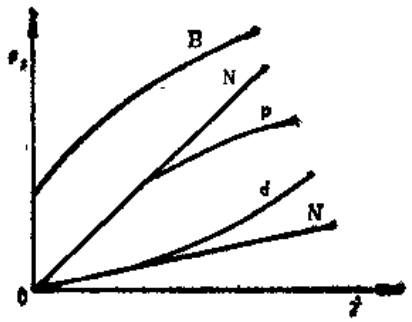



图 6-41 各种流体的流动曲线
N为牛顿流体，p为假塑性流体，
d为膨胀性流体，B为宾汉流体

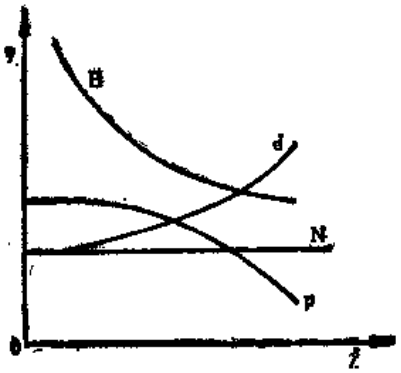



图 6-42 各种流体的表观粘度与剪切速率的关系
N为牛顿流体，p为假塑性流体，
d为膨胀性流体，B为宾汉流体

粘度降低。

膨胀性流体（或称胀流体）与假塑性流体相反，随着剪切速率的增大，粘度升高，即发生剪切变稠。这类流动行为在高聚物熔体和浓溶液中是罕见的，但常发生于各种分散体系，如高聚物悬浮液、胶乳和高聚物-填料体系等。

假塑性和膨胀性流体的流动曲线都是非线性的，一般用指数关系来描述其剪切应力和剪切速率的关系，即所谓幂律公式

$$\sigma_s = K\dot{\gamma}^n \tag{6-92}$$

式中 $K$ 是常数，$n$ 是表征偏离牛顿流动的程度的指数，称为非牛顿性指数。假塑性流体 $n<1$，而胀流体 $n>1$。牛顿流体可看成是 $n=1$ 的特殊情况，此时 $K=\eta_0$。

另一种非牛顿流体是宾汉流体，或称塑性流体，具有名符其实的塑性行为，即在受到的剪切应力小于某一临界值 $\sigma_Y$ 时不发生流动。相当于虎克固体，而超过 $\sigma_Y$ 后，则可像牛顿液体一样流动

$$\begin{aligned} &\sigma_s = G\gamma && (\sigma_s < \sigma_y) \\ &\sigma_s - \sigma_y = \eta_p\dot{\gamma} && (\sigma_s \geqslant \sigma_y) \end{aligned} \tag{6-93}$$

式中 $\sigma_y$ 又称屈服应力，$\eta_p$ 称宾汉粘度或塑性粘度，$G$ 是剪切模量。宾汉流体的塑性行为或流动临界应力的存在，一般解释为与分子缔合或某种有序结构的破坏有关。呈现这种行为的物质有泥浆、牙膏和油脂等，涂料特别需要具有这种塑性。

还有一些非牛顿流体的粘度与时间有关，其中在恒定剪切速率下粘度随时间增加而降低的液体称为触变（摇溶）液体，而粘度随时间而增加的液体称为摇凝液体（或反触变液体）。摇溶或摇凝现象均有可逆和不可逆两种情况，视具体体系而定。一般而言，粘度的改变总与液体内部的某种结构变化有关，变稀是某种结构瓦解的结果，而变稠则与某种结构的形成关联。冻胶是最常见的典型触变物质，未受外力时，由于分子间物理交联点的存在（由静电吸引或分子链缠结等引起）不易流动，外力使物理交联点逐渐破坏，流动性逐渐增加，但静置后物理交联又可逐渐形成，粘度又随时间逐渐增大。对许多高聚物熔体也观察到不同程度的触变性，而且随着分子量的增加，粘度下降到某一平衡值所需要的时间延

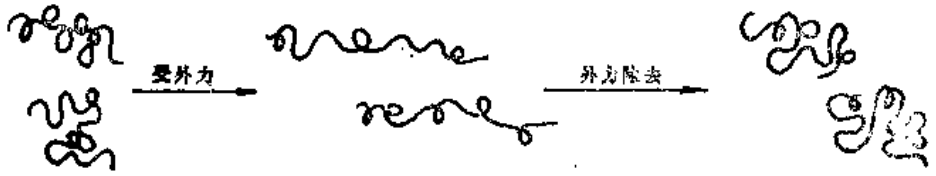
长（见表 6-11）。这显然与分子链解缠结有关。在含炭黑的塑炼橡胶中也观察到明显的触变现象，而且炭黑含量愈高、活性愈大，此种现象愈显著。

表 6-11　聚乙烯的分子量与达到平衡粘度所需时间的关系

| 分子量 $\times 10^4$ | 1.2 | 1.8 | 2.0 | 2.6 | 2.8 | 3.6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 时间（秒） | 120 | 150 | 350 | 400 | 700 | 1000 |

3. 高分子流动时伴有高弹形变

低分子液体流动所产生的形变是完全不可逆的，而高聚物在流动过程中所发生的形变中一部分是可逆的。因为高聚物的流动并不是高分子链之间简单的相对滑移的结果，而是各个链段分段运动的总结果，在外力作用下，高分子链不可避免地要顺外力的方向有所伸展，这就是说，在高聚物进行粘性流动的同时，必然会伴随一定量的高弹形变，这部分高弹形变显然是可逆的，外力消失以后，高分子链又要蜷曲起来，因而整个形变要恢复一部分。这种流动过程可以示意表示如下：




高弹形变的恢复过程也是一个松弛过程，恢复的快慢一方面与高分子链本身的柔顺性有关，柔顺性好，恢复得快，柔顺性差，恢复就慢；另一方面与高聚物所处的温度有关，温度高，恢复得快，温度低恢复就慢。

在高聚物的挤出成型时，型材的截面实际尺寸与口模的尺寸往往有差别。一般型材的截面尺寸比口模来得大，这种截面膨胀的现象就是由于外力消失后，高聚物在流动过程中发生的高弹形变回缩引起的。如聚苯乙烯于 175—200℃ 下较快挤出时，棒材直径膨胀甚至可达2.8倍。膨胀的程度与高聚物的性质和流动条件有关，一般分子量愈大、流速愈快、挤出机机头愈短、温度愈低，则膨胀程度愈大。

高聚物流动的这个特点，在成型加工过程中必须予以充分的重视，否则就不可能得到合格的产品，例如要设计一个制品，应尽量使各部分的厚薄相差不要过分悬殊，因为薄的部分冷却得快，其中链段运动很快就被冻结了，高弹形变回复得较少，各个高分子链之间的相对位置来不及作充分的调整。而制品中厚的部分冷却得较慢，其中链段运动冻结得较慢，高弹形变恢复得就多，高分子链之间的相对位置也调整得比较充分。所以制件厚薄两部分的内在结构很不一致，在他们的交界处存在着很大的内应力。其结果不是制件变形，就是引起开裂。

虽然制件各部分厚薄过于悬殊的现象在产品设计时可以避免，但是制件各部分厚薄有所不同乃是正常现象，而且加工工艺条件的波动，制件各部受热的不均等现象也实属难免，所以制品内部总会存在或多或少的内应力。为了消除这些内应力，可以对制件进行热处理。

### 6.3.2 影响粘流温度的因素

1. 分子结构的影响

分子链柔顺性好，链内旋转的位垒低，流动单元链段就短，按照高分子流动的分段移动机理，柔性分子链流动所需要的孔穴就小，流动活化能也较低，因而在较低的温度下即可发生粘性流动；反之，分子链柔顺性较差的，需要较高的温度下才能流动，因为只有在较高的温度下，高聚物中的孔穴才增大到足以容纳刚性分子的较大的链段，同时也只有在较高的温度下，分子链的热运动能量才大到足以克服刚性分子的较大的内旋转位垒。所以分子链越柔顺，粘流温度越低；而分子链越刚性，粘流温度越高。例如聚苯醚、聚碳酸酯、聚砜等都是比较刚性的高分子，它们的粘流温度都较高；柔性的高聚物聚乙烯、聚丙烯等，尽管因为结晶，$T_f$ 被 $T_m$ 所掩盖，但是从它们不高的熔点可以想象，如果它们不结晶，将可在更低的温度下流动。

粘性流动是分子与分子间的相对位置发生显著改变的过程，如果分子之间的相互作用力很大，则必须在较高的温度下才能克服分子间的相互作用而产生相对位移，如果分子之间的相互作用力小，则在较低的温度下就能产生分子之间的相对位移，因此高分子的极性大，则粘流温度高，例如聚氯乙烯的粘流温度很高，甚至高于分解温度，只有一方面通过加入增塑剂降低它的粘流温度；另一方面通过加入稳定剂提高它的分解温度，才能进行加工成型。而聚苯乙烯，则由于分子间的作用力较小，粘流温度较低，易于加工成型。

2. 分子量的影响

按照高分子链两种运动单元的概念，玻璃化温度是高分子链段开始运动的温度，因此 $T_g$ 只与分子结构有关，而与分子量（分子量足够大后）关系不大。而粘流温度 $T_f$ 是整个高分子链开始运动的温度，此时两种运动单元都运动了。这种运动不仅与高聚物的结构有关，而且与分子量的大小有关。分子量愈大则粘流温度愈高，因为分子运动时分子量愈大内摩擦阻力愈大；而且分子链愈长，分子链本身的热运动阻碍着整个分子向某一方向运动。所以分子量愈大，位移运动愈不易进行，粘流温度就要提高。从加工成型角度来看，成型温度愈高愈不利。因此在不影响制品基本性能要求的前提下，适当降低分子量是很必要的。但应着重指出，由于高聚物分子量分布的多分散性，所以实际上非晶高聚物没有明晰的粘流温度，而往往是一个较宽的软化区域，在此温度区域内，均易于流动，可进行成型加工。图 6-43 和图 6-44 分别是聚异丁烯和聚醋酸乙烯酯的粘流温度与分子量的关系。

3. 粘流温度与外力大小和外力作用的时间有关

外力增大实质上是更多地抵消着分子链沿与外力相反方向的热运动，提高链段沿外力方向向前跃迁的机率，使分子链的重心有效地发生位移，因此有外力时，在较低的温度下，聚合物即可发生流动。了解外力对粘流温度的影响，对于选择成型压力是很有意义的。聚砜、聚碳酸酯等比较刚性的分子，它们的粘流温度较高，一般也都采用较大的注射压力来降低粘流温度，以便于成型。但不能过分增大压力，如果超过临界压力将导致材料的表面不光洁或表面破裂。

延长外力作用的时间也有助于高分子链产生粘性流动，因此增加外力作用的时间就相当于降低粘流温度。了解这些情况对于选择合适的成型工艺是有指导意义的。

高聚物的粘流温度是成型加工的下限温度，实际上为了提高高聚物的流动性和减少弹

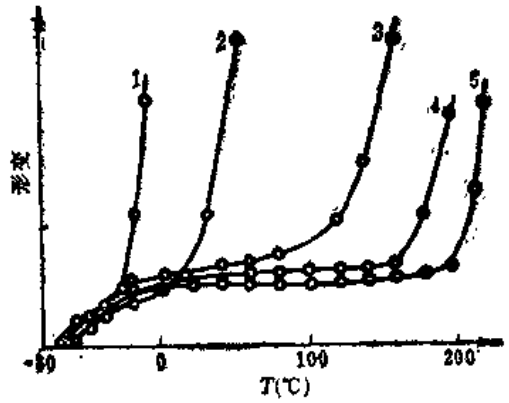



图 6-43　不同聚合度聚异丁烯的温度形变曲线

1—聚合度为102；2—聚合度为200；3—聚合度为10400；4—聚合度为28600；5—聚合度为62500

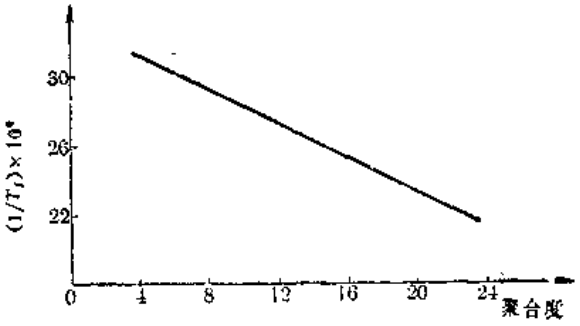



图 6-44　聚醋酸乙烯酯的粘流温度与分子量的关系

性形变，通常成型加工温度选得比粘流温度高。但温度过高，流动性太大，会造成工艺上的麻烦及制品收缩率的加大。尤其严重的是温度过高，可能引起树脂的分解，它将直接影响成型工艺和制品的质量，所以高聚物的分解温度是成型加工的上限温度。成型加工温度必须选在粘流温度与分解温度之间，适宜的成型温度要根据经验反复实践来确定。粘流温度和分解温度相距越远，越有利于成型加工。表 6-12 是高聚物的粘流温度、分解温度和通常的加工温度的对照表。

表 6-12　几种高聚物的粘流温度、分解温度和注射温度

| 高聚物 | 粘流温度（或熔点）（℃） | 注射温度　（℃） | 分解温度(℃) |
|---|---|---|---|
| 低压聚乙烯 | 100—130 | 170—200 | >300 |
| 聚丙烯 | 170—175 | 200—220 | |
| 聚苯乙烯 | 112—146 | 170—190 | |
| 聚氯乙烯 | 165—180 | 170—190 | 140 |
| 有机玻璃 | | 210—240 | |
| ABS | | 180—200 | |
| 聚甲醛 | 165 | 170—190 | 200—240 |
| 氯化聚醚 | 180 | 185—200 | |
| 尼龙 66 | 264 | 250—270 | 270 |
| 聚碳酸酯 | 220—230 | 240—285 | 300—310 |
| 聚苯醚 | 300 | 260—300 | >350 |
| 聚砜 | | 310—330 | |
| 聚三氟氯乙烯 | 208—210 | 275—280 | 300 |
| 可熔聚酰亚胺 | | 280—315 | |

### 6.3.3　高聚物的流动性表征

1．剪切粘度

前面已经看到，高聚物熔体和浓溶液都属非牛顿流体，其剪切应力对剪切速率作图得不到直线，即其粘度有剪切速率依赖性。因此在实际工作中，除了牛顿粘度之外，还定义

了几种粘度概念。

在低剪切速率时，非牛顿流体可以表现出牛顿性，因此由 $\sigma_s$ 对 $\dot{\gamma}$ 曲线的初始斜率可得到牛顿粘度，亦称零切速率粘度（简称零切粘度），用 $\eta_0$ 表示，意即剪切速率趋于零的粘度，即 $\eta_0=\lim_{\dot{\gamma}\to 0}\eta$。对于 $\sigma_s$ 对 $\dot{\gamma}$ 关系的曲线部分某一剪切速率下的粘度，可以采用另外两种粘度定义。最常用的是表观粘度 $\eta_a$，其意义是对 $\sigma_s$ 和 $\gamma$ 之比已不再是常数的非牛顿流体，仍与牛顿粘度相类比，取此比值定义为表观粘度，即

$$\eta_a=\eta(\dot{\gamma})=\sigma_s(\dot{\gamma})/\dot{\gamma} \tag{6-94}$$

由于高聚物的流动过程中同时含有不可逆的粘性流动和可逆的高弹形变两部分，使总形变增大，而牛顿粘度应该是对不可逆部分而言的，所以高聚物的表观粘度值比牛顿粘度来得小。也就是说，表观粘度并不完全反映高分子材料不可逆形变的难易程度，但是作为对流动性好坏的一个相对指标还是很实用的。表观粘度大则流动性小，而表观粘度小则流动性大。

将式（6-94）与（6-92）比较，可得

$$\eta_a=K\dot{\gamma}^n/\dot{\gamma}=K\dot{\gamma}^{n-1} \tag{6-95}$$

即表观粘度是 $\dot{\gamma}$ 和 $n$ 的函数。实验事实表明，$\dot{\gamma}$ 变化时，$n$ 并不保持常数，表 6-13 列出了几种聚合物熔体在不同剪切速率下的 $n$ 值，可以看到 $n$ 均随 $\dot{\gamma}$ 增大而减小，即剪切速率增大时，高聚物熔体的假塑性增大。

表 6-13　几种高聚物熔体的非牛顿性指数 $n$ 值与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系

| 聚物 / $n$ 值 / $\dot{\gamma}$(秒$^{-1}$) | 聚甲基丙烯酸甲酯 (230℃) | 共聚甲醛 (200℃) | 聚酰胺 66 (285℃) | 乙烯-丙烯共聚物 (230℃) | 低密度聚乙烯 (170℃) | 未增塑聚氯乙烯 (150℃) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^{-1}$ | — | — | — | 0.93 | 0.70 | — |
| 1 | 1.00 | 1.00 | — | 0.66 | 0.44 | — |
| 10 | 0.82 | 1.00 | 0.96 | 0.46 | 0.32 | 0.62 |
| $10^2$ | 0.46 | 0.80 | 0.91 | 0.34 | 0.26 | 0.55 |
| $10^3$ | 0.22 | 0.42 | 0.71 | 0.19 | — | 0.47 |
| $10^4$ | 0.18 | 0.18 | 0.40 | 0.15 | — | — |
| $10^5$ | — | — | 0.28 | — | — | — |

另一种方法是定义稠度 $\eta_c$ 为

$$\eta_c=d\sigma_s/d\dot{\gamma} \tag{6-96}$$

根据这一定义，$\eta_c$ 又称为微分粘度。上述三种粘度均可以从剪切应力对剪切速率关系图上求出（见图 6-45）。显然，给定剪切速率下的表观粘度就是曲线上该剪切速率对应点与坐标原点连线的斜率，而稠度则是曲线上该点的切线斜率。对于通常表现为假塑性流体的高聚物熔体和浓溶液来说，表观粘度大于稠度。

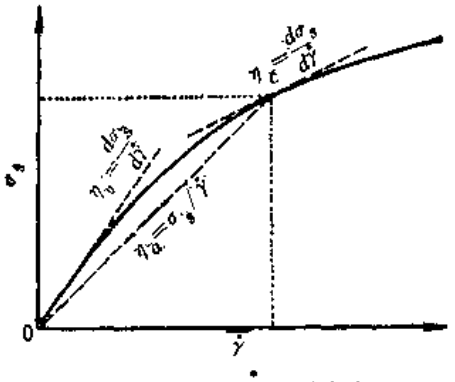



图 6-45　从 $\sigma_s$ 对 $\dot{\gamma}$ 关系曲线确定 $\eta_0$、$\eta_a$ 和 $\eta_c$

如果剪切速率不是常数，而以正弦函数的方式

变化，则得到的是复数粘度 $\eta^*$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \tag{6-97}$$

式中 $i = \sqrt{-1}$，实数部分 $\eta'$ 是动态粘度，和稳态粘度有关，代表能量耗散速率部分，而虚数粘度 $\eta''$ 是弹性或储能的量度。它们与剪切模量 $G'$ 和 $G''$ 之间有如下关系

$$\eta' = G''/\omega$$
$$\eta'' = G'/\omega \tag{6-98}$$

式中 $\omega$ 是振动角频率。绝对复数粘度为

$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} = (G'^2 + G''^2)^{1/2}/\omega \tag{6-99}$$

2．拉伸粘度

前面讨论的剪切粘度是对应于剪切流动的，这种流动产生的速度梯度场是横向速度梯度场，即速度梯度的方向与流动方向相垂直。高聚物熔体或浓溶液在挤出机、注射机的管道中或喷丝板的孔道中流动场均属此类。在另一些情况下，液体流动可产生纵向的速度梯度场，其速度梯度的方向与流动方向一致，这种流动称为拉伸流动。吹塑成型中离开模口后的流动，纺丝时离开喷丝孔后的牵伸，是拉伸流动的典型例子。在注射、挤出等加工中熔体在口模入口处的流动，在喷丝板的入口处和在混炼或压延时滚筒间隙的入口区的流动，以及一切具有截面积逐渐缩小的管道或孔道中的收敛流动，也都含有拉伸流动的成分。在这类情况下可相应地定义拉伸粘度 $\eta_t$ 为

$$\eta_t = \sigma/\dot{\varepsilon} \tag{6-100}$$

式中 $\sigma$ 为拉伸应力，$\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$，为拉伸应变速率，其中 $\varepsilon$ 为拉伸应变，$\varepsilon = \ln(l/l_0)$，$l_0$ 和 $l$ 分别为拉伸试样的起始和 $t$ 时间的长度，因此 $\dot{\varepsilon} = (1/l)(dl/dt)$。对于牛顿流体，

$$\eta_t = 3\eta_0 \qquad \text{（单轴拉伸）}$$
$$\eta_t = 6\eta_0 \qquad \text{（双轴拉伸）} \tag{6-101}$$

对于非牛顿流体，只有在拉伸应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 很小时，$\eta_t$ 才是常数，上式成立。此外，一般拉伸粘度均有应变速率依赖性，这与剪切粘度相似，但它们的依赖关系不同。

3．熔融指数

熔融指数定义为：在一定温度下，熔融状态的高聚物在一定负荷下，十分钟内从规定直径和长度的标准毛细管中流出的重量（克数）。熔融指数愈大，则流动性愈好。熔融指数的测定用标准的熔融指数仪进行。对于各种具体高聚物，统一规定了若干个适当的温度和负荷条件（见表6-14），以便在相同条件下测定的结果间进行相对比较。同一高聚物在不同的条件下测得的熔融指数，可以通过经验公式进行换算。但是不同高聚物，由于测试时控制的条件不同，因而笼统地比较它们的流动性好坏是没有意义的。

熔融指数测定仪形式也是一种毛细管粘度计，但通常对熔融指数并不深究其含义，而只是把它作为一种流动性好坏的指标。由于概念和测量方法很简单，在工业上已被普遍采用，作为高聚物树脂产品的一种质量指标。应用时可根据所用加工方法和制件的要求，选择熔融指数值适用的牌号，或者根据原料的熔融指数，选定加工条件。不同的加工方法要求不同的流动性。一般地说，注射成型要求流动性大些，挤出成型要求流动性小些，吹塑成型介于这两者之间。

从熔融指数的定义可知，它实际上测定的是给定剪切速率下的流度（即粘度的倒数

表 6-14　熔融指数测定的标准条件

| 温　度　(℃) | 荷　重　(克) | 压力（非帕斯卡） | 适　用　高　聚　物 |
|---|---|---|---|
| 125 | 325 | 0.045 | 聚乙烯 |
| 125 | 2,160 | 0.298 | 纤维素酯 |
| 190 | 325 | 0.045 | 纤维素酯 |
| 190 | 2,160 | 0.298 | 纤维素酯 |
| 190 | 21,600 | 2.981 | 纤维素酯 |
| 190 | 10,000 | 1.085 | 纤维素酯 |
| 150 | 2,160 | 0.298 | 聚醋酸乙烯酯 |
| 200 | 5,000 | 0.689 | 聚醋酸乙烯酯 |
| 230 | 1,200 | 0.166 | ABS |
| 230 | 3,800 | 0.524 | 聚丙烯酸树脂 |
| 190 | 5,000 | 0.689 | 聚丙烯酸树脂 |
| 265 | 12,000 | 1.724 | 聚三氟乙烯 |
| 230 | 2,160 | 0.298 | 聚丙烯 |
| 190 | 2,160 | 0.298 | 聚甲醛 |
| 190 | 1,050 | 0.145 | 聚甲醛 |
| 300 | 1,200 | 0.166 | 聚碳酸酯 |
| 275 | 325 | 0.045 | 尼龙 |
| 235 | 1,000 | 0.138 | 尼龙 |
| 235 | 2,000 | 0.295 | 尼龙 |
| 235 | 5,000 | 0.689 | 尼龙 |

$1/\eta$）。一般仪器的载荷为 2.16 公斤，从毛细管直径计算，剪切应力为 200 千帕斯卡，剪切速率值约在 $10^{-2}$—10秒$^{-1}$ 范围，因此熔融指数反映的是低剪切速度区的流度。

### 6.3.4　剪切粘度的测量方法

1．毛细管挤出粘度计

毛细管挤出粘度计是研究高聚物熔体流变行为的非常通用的仪器。图 6-46 是其原理示意图。仪器由一活塞加压，造成毛细管两端的压力差 $\Delta P=P-P_0$，将筒内的流体通过半径为 $R$、长为 $L$ 的毛细管挤出。如果假定流体是不可压缩体，管长无限长，则在达到稳态流动时，毛细管内半径为 $r$ 处的圆柱面上的粘滞阻力 $\sigma_s(2\pi rL)$ 和流动推动力（$\Delta P\pi r^2$）相抵消

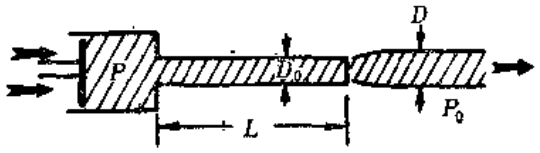


图 6-46　毛细管挤出粘度计原理图

$$2\sigma_s\pi rL=\Delta P\pi r^2 \tag{6-102}$$

此处的剪切应力为

$$\sigma_s=\Delta Pr/2L \tag{6-103}$$

在毛细管壁处，$r=R$，剪切应力为

$$\sigma_{sw}=\Delta PR/2L \tag{6-104}$$

对于牛顿液体，可将式（6-91）代入式（6-103），得

$$\dot{\gamma}=-\frac{dv}{dr}=\Delta Pr/2\eta L \tag{6-105}$$

式中 $v$ 为毛细管内半径为 $r$ 处的线流速。取边界条件 $r=R$ 时 $v=0$，式（6-105）对 $r$ 积分，则

$$v(r)=(\Delta PR^2/4\eta L)[1-(r/R)^2] \tag{6-106}$$

此结果表明，牛顿液体在毛细管内流动时，线速度沿径向是一个抛物线型分布（见图6-47上左）。式（6-106）对毛细管截面积分，求出体积流速

$$Q=\int_0^R v(r)2\pi r dr$$

$$=\pi R^4\Delta P/8\eta L$$

或

$$\eta=\pi\Delta PR^4/8QL \tag{6-107}$$

这就是哈根-泊肃叶(Hagen-Poiseuille)方程。在毛细管壁处有$r=R$，将式（6-107）代入式（6-105）中，可得管壁处的剪切速率

$$\dot\gamma_w=-\left(\frac{dv}{dr}\right)_w=\Delta PR/2\eta L$$

$$=4Q/\pi R^3 \tag{6-108}$$

对于非牛顿流体，由式（6-107）得到的只是表观粘度，正确的粘度计算需要进行下面两项改正。

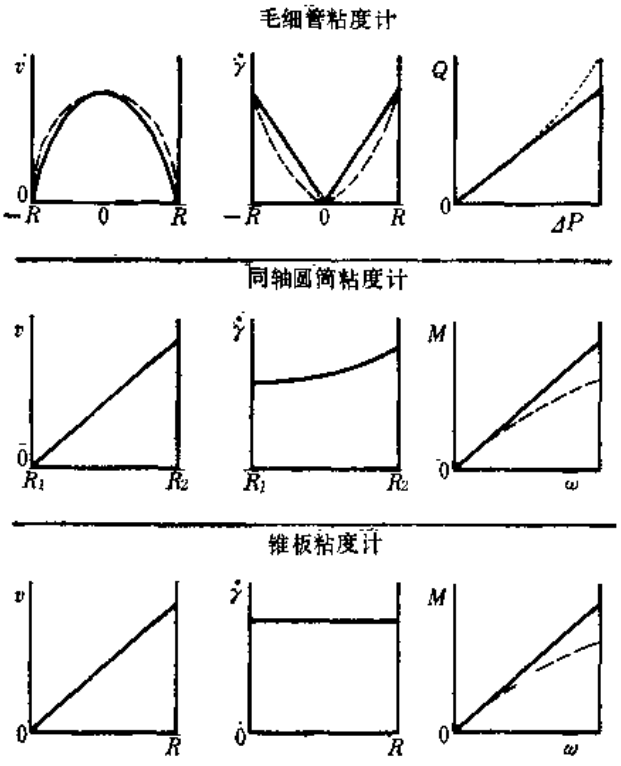



图 6-47　三类粘度计的特征

实线—牛顿流体；　　虚线—高聚物熔体

（1）非牛顿性改正　式（6-91）对非牛顿流体不适用，因而对上面得到的毛细管壁处的剪切速率必须进行改正。改正后式(6-108)变成

$$\dot\gamma_w'=\frac{4Q}{\pi R^3}\left(\frac{3n+1}{4n}\right)=\frac{3n+1}{4n}\dot\gamma_w \tag{6-109}$$

式中$n$即非牛顿性指数

$$n=\frac{d\log\sigma_s}{d\log\dot\gamma} \tag{6-110}$$

可以从$\log\sigma_s$对$\log\dot\gamma$作图求得。对符合幂律的非牛顿流体，$n$是常数，即$\log\sigma_s$对$\log\dot\gamma$图的直线斜率。否则$n$是$\dot\gamma$的函数。应用改正后的剪切速率可以定义一个表观粘度

$$\eta_a=\frac{\sigma_{sw}}{\dot\gamma_w'} \tag{6-111}$$

以便研究$\eta_a$对$\dot\gamma_w'$的依赖性等。

（2）入口改正　在实验测量中毛细管都不是无限长的，对式（6-103）必须进行修正。考虑活塞筒和毛细管连接处，由于流体的流速和流线发生变化，引起粘性摩擦损耗和弹性变形，这两项能量损失使作用在毛细管壁的实际剪切应力减小，它等价于毛细管的长度变长。改正后的毛细管壁处的剪切应力为

$$\sigma_{sw}'=\frac{1}{1+B'R/L}\sigma_{sw}=\Delta P/2[(L/R)+B'] \tag{6-112}$$

式中 $B'$ 为 Bagley 改正因子，可以这样求得：在给定剪切速率下测定不同长径比毛细管的压力降 $\Delta P$，作 $\Delta P$ 对 $L/R$ 图（见图6-48），按式（6-112）关系应得一直线，它在 $L/R$ 轴上的截距即为 $-B'$。

毛细管粘度计有很多优点，特别是它的测量条件与挤出、注射等加工条件（$\dot{\gamma}$ 为10—$10^6$ 秒$^{-1}$，$\sigma_s$ 为$10^4$—$10^6$ 帕斯卡）很接近，除了可以测定粘度和流动特性（即 $\sigma_s$ 和 $\dot{\gamma}$ 的关系）外，还可以从挤出物胀大的数据中粗略估计高聚物熔体的弹性，研究不稳定流动现象等。主要缺点是剪切速度沿毛细管径向发生变化，不均一，为得到正确的粘度值必须进行一些改正，低剪切速率下测定低粘度试样时，由于自重流出，使剪切应力测定偏低。

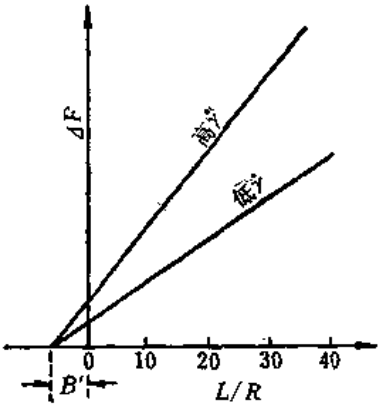


图 6-48　毛细管粘度计的入口改正

2．同轴圆筒粘度计

同轴圆筒粘度计又称 Epprecht 粘度计，是测量低粘度流体粘度的一种基本仪器。其原理示意图见图 6-49，仪器由一对同轴圆筒组成，待测液体被装入两圆筒间的环形空间内，半径为 $R_2$ 的外筒以角速度为 $\omega$ 匀速旋转，半径为 $R_1$ 的可转动内筒由弹簧钢丝悬挂（或装有测定转矩的传感器）浸入液体部分深度为 L。这时离轴心 $r$ 处的圆柱面上的牛顿液体所受到的剪切应力为

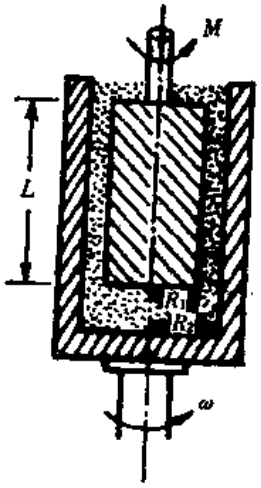


图 6-49同轴圆筒粘度计原理示意

$$\sigma_s=\eta\frac{dv}{dr}=\eta r\frac{d\omega}{dr} \tag{6-113}$$

转矩为

$$M=2\pi r\,L\sigma_s r=2\pi r^3 L\eta\frac{d\omega}{dr} \tag{6-114}$$

即

$$d\omega=\frac{M}{2\pi L\eta}\frac{dr}{r^3} \tag{6-115}$$

在无管壁滑移情况下，外筒的内壁处 $r=R_2$，角速度为 $\omega$；内筒外壁处 $r=R_1$，角速度为 0，利用这一边界条件对式（6-115）求积分

$$\int_0^{\omega}d\omega=\frac{M}{2\pi L\eta}\int_{R_1}^{R_2}\frac{dr}{r^3} \tag{6-116}$$

积分并整理得

$$\eta=\frac{M}{4\pi L\omega}\left(\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}\right) \tag{6-117}$$

由式（6-114）可得

$$\sigma_s=\frac{M}{2\pi r^2 L} \tag{6-118}$$

由式（6-117）和（6-118）可得

$$\dot{\gamma}=\frac{dv}{dr}=\frac{2\omega}{r^2}\frac{R_1^2R_2^2}{R_2^2-R_1^2}=A\omega/r^2 \tag{6-119}$$

式中 $A=2R_1^2R_2^2/(R_2^2-R_1^2)$ 是仪器常数。

不难看出，上述推导没有考虑内筒末端的流体对圆筒旋转的附加阻力。为了得到正确的粘度，必须进行末端改正。因此，除了环形间隙内流体产生的转矩外，内筒末端的流体还产生一个附加的转矩，所以实际测得的转矩相当于内筒为比原来长度更长的某表观长度时测得的结果。因此式（6-117）应改写为

$$\eta=\frac{M}{4\pi\omega(L+L_0)}\left(\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}\right) \tag{6-120}$$

式中 $L_0$ 即为改正长度，可由改变内筒浸没长度的测量结果外推至浸没长度为零的方法估算。更为简便的方法是用一个已知粘度的液体来标定粘度计的仪器常数 $B$，然后由下式计算粘度

$$\eta=BM/\omega \tag{6-121}$$

只要测量的液体体积不变，$B$ 中就包括了上述改正了。

对于非牛顿流体，需要考虑非牛顿性改正。对服从幂律公式的流体，从 $\sigma_s=K(-dv/dr)^n$ 出发，可以得到

$$\omega=\frac{n}{2}\sqrt[n]{\frac{M}{2\pi KL}}\left(\frac{1}{R_1^{2/n}}-\frac{1}{R_2^{2/n}}\right) \tag{6-122}$$

当 $n=1$ 时，$K=\eta$，此式还原为式（6-117）。将内筒外壁上的剪切应力 $\sigma_{s_1}=M/2\pi R_1^2L$ 代入式（6-122），并整理可得

$$\ln\omega=\frac{1}{n}\ln\sigma_{s_1}+\ln\frac{n}{2}\sqrt[n]{\frac{1}{K}}\left[1-\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{2/n}\right] \tag{6-123}$$

由实验数据 $M$ 和 $\omega$ 可算出 $\sigma_{s_1}$，作 $\ln\omega$ 对 $\ln\sigma_{s_1}$ 图，可得一直线，从斜率可以求出非牛顿性指数 $n$，然后计算 $K$ 值。

同轴圆筒粘度计的主要优点是当内筒间隙很小时，被测流体的剪切速率接近均一（见图6-47中），仪器校准容易，改正量也较小。缺点是高粘度试样装填困难，较高转速时试样会沿内筒往上爬，因而限于低粘度流体，在较低剪切速率下使用，主要适用于高聚物浓溶液、溶胶或胶乳的粘度测定。

3．锥板粘度计

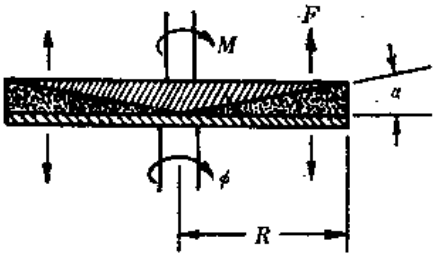


图 6-50　锥板粘度计原理图

锥板粘度计是用来测量粘性高聚物熔体粘度的常用仪器。它由一块直径为 $R$ 的圆形平板和一个线性同心锥体组成（见图6-50）。平板和锥体之间的间隙充填被测流体，平板以角速度 $\omega$ 匀速旋转，检测锥体所受到的转矩 $M$。在距离轴心 $r$ 处流体的线速度为 $r\omega$，而剪切面间的距离（即试样的厚度）$h=r\tan\alpha$，当锥板夹角 $\alpha$ 很小时（通常 $\alpha<4°$），$h\cong r\alpha$，剪切速率为

$$\dot{\gamma}=\frac{dv}{dh}=\frac{r\omega}{r\alpha}=\frac{\omega}{\alpha} \tag{6-124}$$

所得 $\dot{\gamma}$ 近似与 $r$ 无关，即锥板间剪切速率是近似均一的（见图 6-47 下中）。剪切应力可从转矩求得

$$\sigma_s\doteq 3M/2\pi R^3 \tag{6-125}$$

因而被测流体的粘度为

$$\eta=\sigma_s/\dot{\gamma}=3aM/2\pi\omega R^3=M/b\omega \tag{6-126}$$

式中 $b=2\pi R^3/3a$ 是仪器常数。此式对牛顿流体和非牛顿流体一般均可适用。

锥板粘度计的主要优点是剪切速率均一，试样用量少，装填和清理容易，可用于较粘试样的测量，数据处理简单。缺点是转速较高时试样有溢出和破坏倾向，得不到正确数据。

同轴圆筒粘度计和锥板粘度计都属旋转粘度计。这类仪器还有许多其他形式，如平行板式、环板式和板筒式等。近年来还发展了一系列偏心的、倾斜的仪器。

4. 落球粘度计

落球粘度计是最简便的粘度计。只需要测量已知尺寸和质量的圆球在被测液体中自由下落的速度（见图6-51），便可计算粘度。假定液体无限延伸，半径为 $r$、密度为 $\rho_s$ 的圆球在粘度为 $\eta$、密度为 $\rho$ 的被测液体中下落时，所受到的阻力可按斯托克斯定律计算

$$f_1=6\pi\eta rv \tag{6-127}$$

而圆球下落的推动力是重力与浮力之差

$$f_2=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_s-\rho)g \tag{6-128}$$

式中 $g$ 是重力加速度。根据牛顿第二运动定律，落球的运动方程为

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_s-\rho)g-6\pi\eta rv=\frac{4}{3}\pi r^3\rho_s\frac{dv}{dt} \tag{6-129}$$

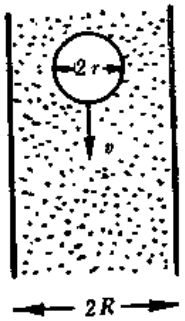


图 6-51 落球粘度计原理图

当达到稳态时，圆球下落速度不变，$dv/dt=0$，则被测液体的粘度可按下式计算

$$\eta=2(\rho_s-\rho)gr^2/9v \tag{6-130}$$

实际落球粘度计的尺寸是有限的，不符合“无限延伸”的假定，为获得正确的测量结果，必须对式（6-130）进行管壁改正和端面改正。其中最为典型的管壁改正公式是 Faxen 公式

$$\eta=\frac{2}{9}\frac{(\rho_s-\rho)gr^2}{v}\left[1-2.104\frac{r}{R}+2.09\left(\frac{r}{R}\right)^3-0.95\left(\frac{r}{R}\right)^5\right] \tag{6-131}$$

由于严格改正困难，有时将式（6-130）改写成经验方程

$$\eta=K(\rho_s-\rho)t \tag{6-132}$$

式中 $t$ 是落球通过上下固定刻度所需的时间，$K$ 是仪器常数。由已知粘度试样标定 $K$ 值后，即可用来计算未知试样的粘度。

对于非牛顿流体，落球周围的最大剪切速率可由下式估计

$$\dot{\gamma}_{max}=3v/4r \tag{6-133}$$

实验中不难满足 $\dot{\gamma}_{max}<10^{-2}$ 秒$^{-1}$，此时高聚物熔体一般都可视作牛顿流体，因而所得 $\eta$ 即零切粘度。

落球粘度计的优点是仪器简单，操作方便，不需要特殊的设备和技术。缺点是不能得到剪切应力和剪切速率等基本流变参数，而且剪切速率不均一，不能用来研究流体的粘度的剪切速率依赖性。

5. 工业用的粘度计

工业上使用许多简便快速测量粘度相对值的方法，除了前面已经介绍的熔融指数外，

还有：

Ford 杯　这是底部有一小孔的标定过的容器，一定体积的被测流体在自身重力驱使下从小孔流出所需的时间，就作为粘度的一种指标。

Höppler 粘度计　有一根倾斜的带刻度的玻管，装满被测流体，测定标定过的圆球通过被测流体沿管壁滚下经过上下刻度所需的时间以估算粘度。

Cochius 管　测量气泡在被测流体中升起所需的时间作为粘度的一种量度。

以上介绍的各种粘度计都有各自的特点和不足之处，因而适用于不同的对象和目的，作为相互补充的方法而存在。表 6-15 列出了几种主要方法适用的粘度和剪切速率范围。同时给出蠕变法（详见第七章）作为对比。

**表 6-15　几种测定剪切粘度方法的应用范围**

| 方　　法 | 测量粘度范围 | | 适用剪切速率范围（秒$^{-1}$） |
|---|---|---|---|
| | （帕斯卡秒） | （泊） | |
| 落球粘度计 | $10^{-5}$—$10^{4}$ | $10^{-4}$—$10^{5}$ | $<10^{-3}$ |
| 毛细管粘度计 | $10^{-1}$—$10^{7}$ | $10^{0}$—$10^{8}$ | $10^{-1}$—$10^{6}$ |
| 平行板粘度计 | $10^{3}$—$10^{8}$ | $10^{4}$—$10^{9}$ | |
| 同轴圆筒粘度计 | $10^{-3}$—$10^{11}$ | $10^{-2}$—$10^{12}$ | $10^{-3}$—$10^{1}$ |
| 锥板粘度计 | $10^{2}$—$10^{11}$ | $10^{3}$—$10^{12}$ | |
| 蠕变法 | $10^{4}$—$<10^{24}$ | $10^{5}$—$10^{25}$ | |

### 6.3.5　高聚物熔体的流动曲线

当在较宽的剪切应力和剪切速率变化范围观察高聚物熔体的流变行为时，由于两个变量都可有几个数量级的变化，通常将 $\sigma_s$-$\dot{\gamma}$ 关系改写成对数式，并用双对数坐标图来表示。例如对牛顿流体，式（6-91）改写成

$$\log \sigma_s = \log \eta + \log \dot{\gamma} \tag{6-134}$$

作 $\log\sigma_s$ 对 $\log\dot{\gamma}$ 图（或用双对数坐标纸作 $\sigma_s$ 对 $\dot{\gamma}$ 图）时，得到斜率为 1 的一直线，截距为 $\log\eta$（见图6-52）。

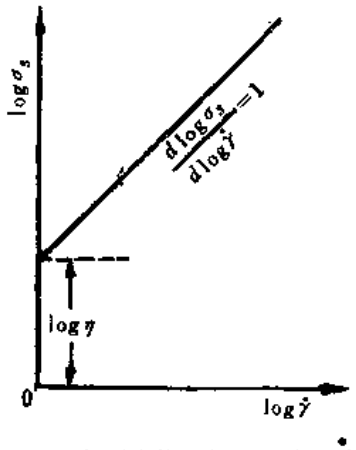


图 6-52 牛顿流体的$\log\sigma_s$对$\log\dot{\gamma}$图

对于高聚物熔体，在低剪切速率范围，$\sigma_s$ 和 $\dot{\gamma}$ 基本上成正比，粘度保持常数，因而这个区域，高聚物熔体表现出牛顿流体的流动行为；当剪切速率增加到某一定值后，粘度开始随剪切速率的增加而降低，熔体发生剪切变稀，表现出假塑性行为；到达很高的剪切速率时，高聚物的粘度可不再随剪切速率而改变，重新表现出牛顿流体的行为。因此，在上述剪切速率变化范围内，可以将高聚物熔体的流动行为分成三个区域：第一牛顿（流动）区；假塑性（流动）区或非牛顿（流动）区；第二牛顿（流动）区。

将式（6-92）写成对数形式

$$\log \sigma_s = \log K + n \log \dot{\gamma} \tag{6-135}$$

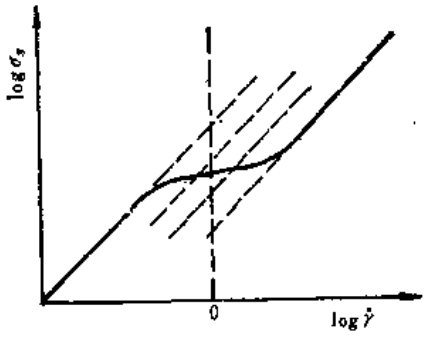



图 6-53　高聚物熔体的流动曲线

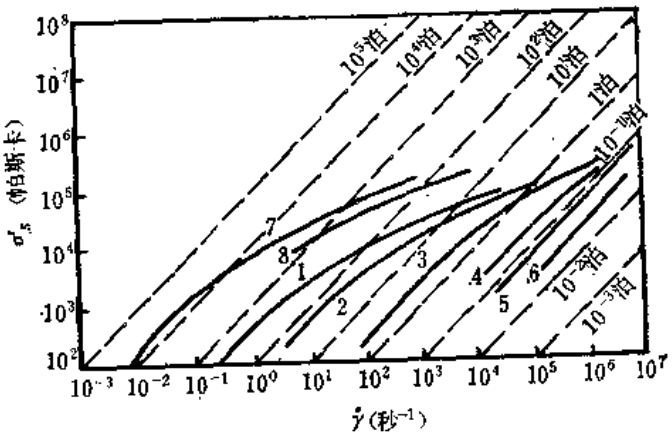



图 6-54　几种高聚物熔体的流动曲线

1—6为聚二甲基硅氧烷，35℃。$M_\eta$：1—160,000；2—84,000；3—31,000；4—14,500；5—5,400；6—2,400；7为聚苯乙烯 $\overline{M}_w=266{,}00$，$\overline{M}_w/\overline{M}_n=3$(190℃)；8为高密度聚乙烯，熔融指数=2,(190℃)

作 $\log\sigma_s$ 对 $\log\dot{\gamma}$ 图（图6-53），所得曲线称为流动曲线。可以看到曲线包含三段：低剪切速率区是一段斜率为1的直线，即第一牛顿区，式（6-135）中 $n=1$，$\log K=\log\eta_0$，$\eta_0$ 是零切粘度，可从这一段直线外推到与 $\log\dot{\gamma}=0$ 的直线相交处求得；中等剪切速率区是一段反S曲线，曲线斜率 $d\log\sigma_s/d\log\dot{\gamma}=n<1$，在这个假塑性区域里，高聚物熔体的粘度由表观粘度 $\eta_a$ 表示，从曲线上任一点引斜率为1的直线（图上倾斜的虚线即是）与 $\log\dot{\gamma}=0$ 的直线相交点，得到的就是曲线上那一点对应的剪切速率下的表观粘度；高剪切速率区又是一段斜率为1的直线，即第二牛顿区，由这段直线外推到与 $\log\dot{\gamma}=0$ 的直线相交处得到的粘度 $\eta_\infty$，称为无穷剪切速率粘度（简称无穷切粘度），意即将此粘度看作剪切速率趋于无穷大时的极限值，即 $\eta_\infty=\lim_{\dot{\gamma}\to\infty}\eta$。显然，$\eta_0>\eta_a>\eta_\infty$。

图6-54给出几个高聚物试样的流动曲线实例。在一般的实验中，高聚物熔体的第二牛顿区是不容易达到的，其原因是在高剪切速率下，高聚物熔体会产生大量热量，使温度升高，流动行为发生改变，并且在高剪切速率下，熔体流动的稳定性而受到破坏，出现弹性湍流，使实验测量遇到很大困难。由于这个原因，实际高聚物熔体的流动曲线大多没有第二牛顿区。高聚物的浓溶液也有类似的流动曲线（见图6-55）。

有人在更大的剪切速率范围内对高聚物熔体的流动行为加以考察，提出了高聚物熔体的普适流动曲线（见图6-56），认为随着剪切速率的增大，高聚物熔体的流动行为可以依次出现第一牛顿区、假塑性区、第二牛顿区、膨胀性区和湍流区，这一流动曲线包含了各种流动类型流体的流动行为，或者说各种流动类型都构成这一综合响应图的一部分，因而又称这曲线为综合流动曲线。十分有趣的是，高聚物熔体的普适流动曲线（$\sigma_s$ 对 $\dot{\gamma}$ 作图）与高聚物固体的典型的应力应变曲线（$\sigma$ 对 $\varepsilon$ 作图），形式上十分相似，对应的区域也有类似的物理意义。

高聚物熔体粘度随切变速率变化的规律可以用链缠结观点来解释。关于高分子在熔

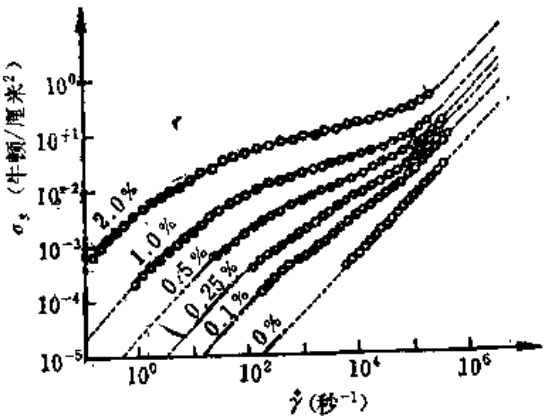



图 6-55　20°C时不同浓度的硝化纤维素的乙酸丁酯溶液的流动曲线

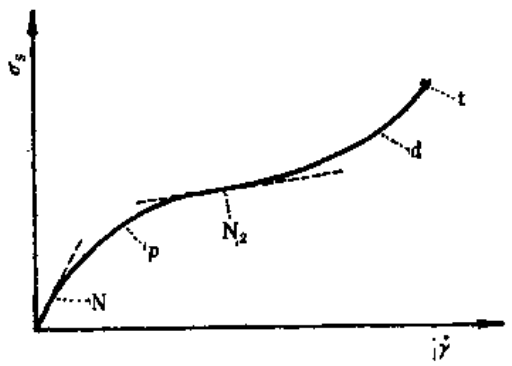



图 6-56　高聚物熔体的普适流动曲线
N为第一牛顿区；　p为假塑性区；
$N_2$为第二牛顿区；　d为膨胀性区；t为湍流区；

体中或浓溶液中存在链缠结的观点，在高聚物流变学中已获得公认。一般认为，当高聚物分子量超过某一临界值后，分子链间可能因相互纠缠绞结或因范德华相互作用形成链间物理交联点。这些物理交联点在分子热运动的作用下，处于不断解体和重建的动态平衡中，结果使整个熔体或浓溶液具有瞬变的交联空间网状结构，或称作拟网状结构。在低剪切速率区，被剪切破坏的缠结来得及重建，拟网状结构密度不变，因而粘度保持不变，熔体或浓溶液处于第一牛顿区；当剪切速率逐渐增加到达一定值后，缠结点破坏速度大于重建速度，粘度开始下降，熔体或浓溶液出现假塑性；而当剪切速率继续增加到缠结破坏完全来不及重建，粘度降低到最小值，并不再变化，这就是第二牛顿区。在假塑性区中粘度下降的程度可以看作是剪切作用下缠结结构破坏的程度的反映。如果剪切速率进一步增大，拟网状结构完全被破坏，高分子链沿剪切方向高度取向排列，则粘度可能再次升高，因而导致膨胀性区的出现，直到出现不稳定流动，进入湍流区为止。

### 6.3.6　加工条件对高聚物熔体剪切粘度的影响

1. 温度的影响

在粘流温度以上，高聚物的粘度与温度的关系与低分子液体一样，符合式（6-89）的关系。即随着温度的升高，熔体的自由体积增加，链段的活动能力增加，分子间的相互作用力减弱，使高聚物的流动性增大，熔体粘度随温度升高以指数方式降低，因而在高聚物加工中，温度是进行粘度调节的首要手段。如果把式(6-89)的指数形式改写为对数形式，则

$$\ln\eta=\ln A+\frac{\Delta E_\eta}{RT} \tag{6-136}$$

即熔融粘度的对数与温度的倒数之间存在线性关系。图 6-57 是一些高聚物的表观粘度-温度关系曲线。可以看到，各种高聚物都得到直线。然而，各直线的斜率不相同，这意味着各种高聚物的表观粘度表现出不同的温度敏感性。直线斜率 $\Delta E_\eta/R$ 较大，则流动活化能 $\Delta E_\eta$ 较高，即粘度对温度变化较敏感。一般分子链愈刚性，或分子间作用力愈大，则

流动活化能愈高，这类高聚物的粘度对温度有较大的敏感性。例如聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯，温度升高50℃左右，表观粘度可以下降一个数量级，可见在加工中，为了调节这类高聚物的流动性，改变温度将是非常有效的。而柔性高分子，如聚乙烯、聚丙烯和聚甲醛等，它们的流动活化能较小，表观粘度随温度的变化不大，在加工中调节流动性时，如果仅仅改变温度则不行，因为温度升高很多时，它的表观粘度降低仍有限，例如温度升高100℃，表观粘度也降不了一个数量级；而在另一方面，这样大幅度地提高温度可能使它发生降解，从而降低制品的质量；而且对成型设备等的损耗也较大。表6-16中列出了一些高聚物的流动活化能值。

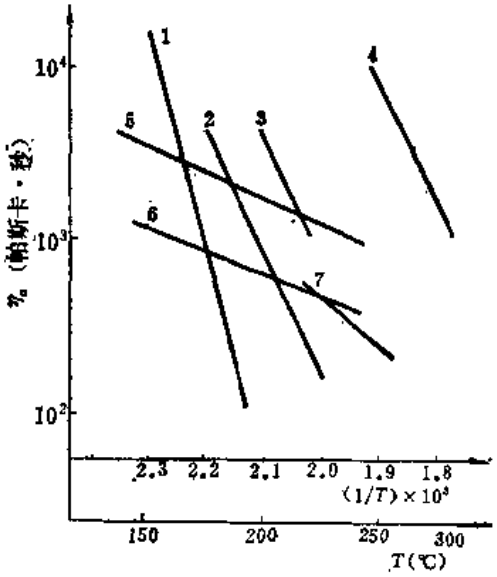



图6-57 温度对高聚物粘度的影响

1——醋酸纤维(40公斤/厘米)；2——聚苯乙烯；3——有机玻璃；4——聚碳酸酯(40公斤/厘米)； 5——聚乙烯（40公斤/厘米²）；6——聚甲醛； 7——尼龙（10公斤/厘米²）

表6-16 一些高聚物的流动活化能值

| 高聚物 | 流动活化能 $\Delta E_\eta$ | |
|---|---|---|
| | （千卡/摩尔） | （千焦耳/摩尔） |
| 聚二甲基硅氧烷 | 4 | 16.7 |
| 高密度聚乙烯 | 6.3—7.0 | 26.3—29.2 |
| 低密度聚乙烯 | 11.7 | 48.8 |
| 聚丙烯 | 9.0—10.0 | 37.5—41.7 |
| 聚丁二烯（顺式） | 4.7—8 | 19.6—33.3 |
| 天然橡胶 | 8—9 | 33.3—39.7 |
| 聚异丁烯 | 12.0—15.0 | 50—62.5 |
| 聚苯乙烯 | 22.6—25 | 94.6—104.2 |
| 聚α甲基苯乙烯 | 32 | 133.3 |
| 聚氯乙烯 | 35—40 | 147—168 |
| 增塑聚氯乙烯 | 50—75 | 210—315 |
| 聚醋酸乙烯酯 | 60 | 250 |
| 聚1-丁烯 | 11.9 | 49.6 |
| 聚乙烯醇缩丁醛 | 26 | 108.3 |
| 聚酰胺 | 15 | 63.9 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 | 19 | 79.2 |
| 聚碳酸酯 | 26—30 | 108.3—125 |
| 苯乙烯-丙烯腈共聚物 | 25—30 | 104.2—125 |
| ABS（20%橡胶） | 26 | 108.3 |
| ABS（30%橡胶） | 24 | 100 |
| ABS（40%橡胶） | 21 | 87.5 |
| 纤维素醋酸酯 | 70 | 293.3 |

当温度降低到粘流温度以下时，高聚物的表观粘度的对数与温度倒数之间的线性关系不再保持有效，式（6-89）的 Arrhenius 方程不再适用，或者说，表观流动活化能不再是一常数，而随温度的降低而急剧增大。例如聚苯乙烯在 217 ℃ 时，$\Delta E_\eta$ 为 24 千卡/摩尔，而在 80℃ 时为 80 千卡/摩尔。聚甲基丙烯酸甲酯在 $T_g+10$℃ 时，$\Delta E_\eta$ 甚至达 250 千卡/摩尔。这是由于实现分子位移的链段协同跃迁，决定于链段跃迁的能力和在跃迁链段周围是否有可以接纳它跃入的空位两个因素。在较高的温度下，高聚物内部的自由体积较大，后一条件是充分的，因此链段跃迁的速率仅取决于前一因素。这类似于一般的活化过程，因而符合描述一般速率过程的 Arrhenius 方程，$\Delta E_\eta$ 为恒值；而当温度较低时，自由体积随温度降低而减小，第二个条件变得不充分，这时链段的跃迁过程不再是一般的活化过程，而出现了自由体积依赖性。

WLF 方程很好地描述了高聚物在 $T_g$ 到 $T_g+100$℃ 范围内粘度与温度的关系

$$\log\left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}\right]=-\frac{17.44(T-T_g)}{51.6+(T-T_g)} \tag{6-12}$$

对于大多数非晶高聚物，$T_g$ 时的粘度 $\eta(T_g)=10^{12}$ 帕斯卡秒（$=10^{13}$泊），由式（6-12）可以估算高聚物在 $T_g<T<T_g+100$℃ 范围内的粘度。

2. *剪切速率的影响*

为了讨论方便，把式（6-95）改写成对数形式

$$\log\eta=\log K+(n-1)\log\dot{\gamma} \tag{6-137}$$

以 $\log\eta$ 对 $\log\dot{\gamma}$ 作图（见图6-58），所得曲线头尾两段水平直线是第一牛顿区和第二牛顿区，即在低和高剪切速率区高聚物熔体的剪切粘度不随剪切速率而改变，而在中间剪切速率区粘度随剪切速率增加而降低，形成一段反 $S$ 曲线，这是假塑性区。如果在图上画出斜率为 $-1$ 的直线，则代表等剪切应力线。

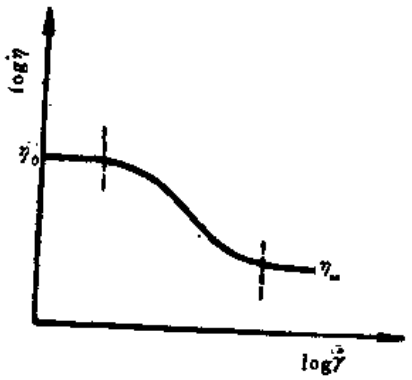


图 6-58　高聚物熔体粘度的剪切速率依赖性

在指定的剪切速率范围内，各种高聚物熔体的剪切粘度随剪切速率的变化情况并不相同，图 6－59 是几种高聚物的 $\eta$ 对 $\dot{\gamma}$ 的双对数坐标图，可以看到，剪切速率增加各种高聚物的剪切粘度降低程度不同。柔性链的聚氯醚和聚乙烯的表观粘度随剪切速率的增加明显地下降，而刚性链的聚碳酸酯和醋酸纤维，则下降不多。这是因为柔性链分子容易通过链段运动而取向，而刚性高分子链段较长，极限情况下只能有整个分子链的取向，而在粘度很大的熔体中要使整个分子取向，内摩擦阻力是很大的，因而在流动过程中取向作用很小，随着剪切速率的增加，粘度变化很小。图 6-59 上聚碳酸酯的曲线几乎是水平的直线，相当于牛顿流体的行为。

3. *剪切应力的影响*

剪切应力对高聚物粘度的影响也是由于高聚物熔体的非牛顿流动行为的缘故。与剪切速率对粘度的影响相类似，这种影响也因高聚物链的柔顺性不同而异（图 6-60），柔性

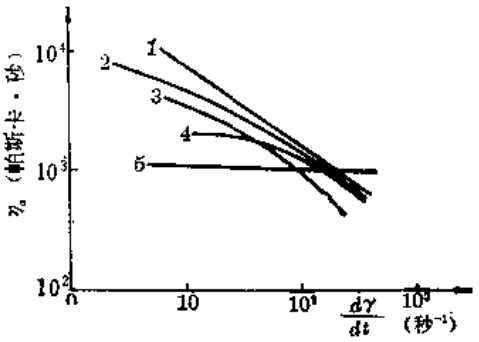



图 6-59　剪切速率对高聚物熔体粘度的影响

1——氯化聚醚(200℃)；2——聚乙烯（180℃）；3——聚苯乙烯（210℃），4——醋酸纤维(210℃)5——聚碳酸酯（302℃）

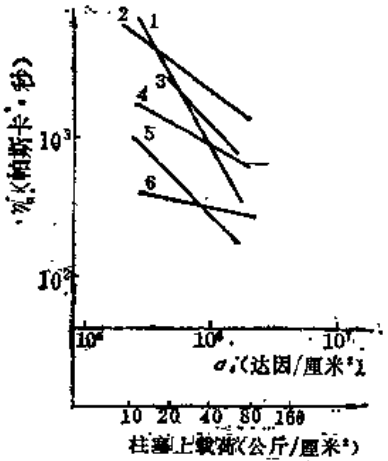



图 6-60　几种高聚物的表观粘度与剪切力的关系

1——聚甲醛(200℃)；2——聚碳酸酯(280℃)；3——聚乙烯（200℃），4——聚甲基丙烯酸甲酯(200℃)；5——醋酸纤维素（180℃）；6——尼龙（280℃）

链高分子（如聚甲醛和聚乙烯等）比刚性高分子（如聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯等）表现出更大的敏感性。聚甲醛加工时，当柱塞上载荷增加 60 公斤/厘米$^2$时，表观粘度可下降一个数量级。

4.压力的影响

高聚物在挤出和注射成型加工过程中，或在毛细管流变仪中进行测定时，常需要承受相当高的流体静压力，这促使人们注意研究压力对高聚物熔体剪切粘度的影响。

图 6-61 是在 210℃ 时，四种压力条件下测定低密度聚乙烯熔体剪切粘度随剪切应力的变化，可以看到，所得四条曲线形状相似，但随压力增加，曲线沿对数粘度坐标向上平移，压力增加到 300 兆帕斯卡，剪切粘度约上升近两个数量级。另外，有人发现聚苯乙烯在 196℃ 时压力增加到 123.6 兆帕斯卡（即 1260 公斤/厘米$^2$）时，粘度增加了 134 倍。

按照自由体积的概念，液体的粘度是自由体积决定的，压力增加，自由体积减小，分子间的相互作用增大，自然导致流体粘度升高。

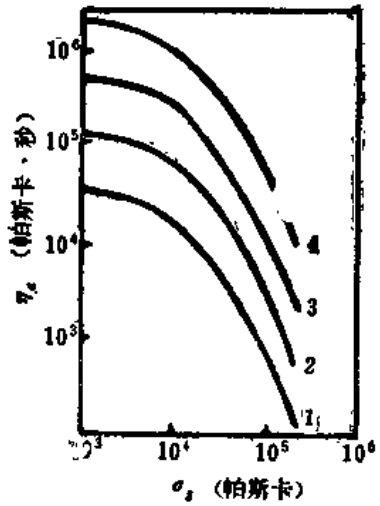



图 6-61　低密度聚乙烯的表观粘度的压力依赖性(210°C)

1——大气压，2——100兆帕斯卡；3——200兆帕斯卡，4——300兆帕斯卡

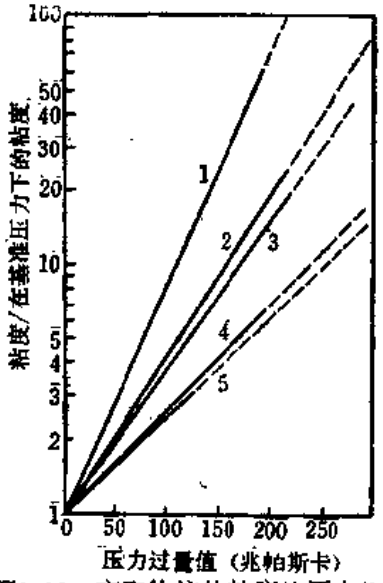



图6-62　高聚物熔体粘度的压力依赖性

1——丙烯酸类高聚物；2——聚丙烯，3——低密度聚乙烯，4——尼龙66，5——缩醛类共聚物

关于压力对高聚物熔体粘度影响的实验数据尚不很多，而且不同来源的数据出入也较大。但是一般粘度随压力成线性关系增加或略快于压力的增加速率。粘度和基准压力下的粘度比对压力过量值作图时，不同高聚物得到通过原点的一直线簇（见图 6-62）。

剪切粘度对压力的依赖性也可以用压力系数来表征。粘度压力系数 $K$ 定义为

$$K=\frac{1}{\eta}\frac{d\ln\eta}{dP} \tag{6-138}$$

式中 $P$ 为流体静压力。表 6-17 中列出了若干高聚物的粘度压力系数值。

**表 6-17 几种高聚物的粘度压力系数值**

| 高 聚 物 | T(℃) | $K\times10^8$（帕斯卡$^{-1}$） |
|---|---|---|
| 低密度聚乙烯 | 210 | 1.43 |
| 高密度聚乙烯 | 170 | 0.68 |
| 聚丙烯 | 210 | 1.50 |
| 聚苯乙烯 | 165 | 4.3 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 190 | 3.5 |
| 聚碳酸酯 | 235 | 2.14 |
| 聚二甲基硅氧烷 | 270 | 2.35 |
| | 40 | 0.73 |

5.应用

在高聚物的加工中，不同的加工方法和制件的形状，要求不同的熔体粘度与之适应，除了选择适当牌号的原料之外，还要靠控制适当的加工工艺条件，以获得适当的流动性。然而不同的物料各有本身的特性，其粘度随加工条件的变化规律不同、盲目地改变某一加工条件决难奏效。例如对刚性链高聚物盲目地通过增加螺杆的转速，提高剪切速率，或者加大柱塞的载荷，提高剪切应力，以达到提高物料流动性的目的是行不通的；同样，对柔性链高聚物，盲目地提高料筒温度，不仅不能有效地提高物料的流动性，反而可能引起物料的分解而使制件质量降低。对于一种具体的高聚物，其正确合理的加工工艺条件的选择，前面三张流变性曲线图（图 6-31 至 33）有着重要指导意义。

例如注射加工薄壁长流程制件，要求高聚物熔体有较好的流动性，以保证物料充满模腔。为此，对于不同的物料必须采取不同的方法。对分子链较柔性的聚乙烯、聚甲醛等，主要是提高柱塞压力或螺杆转速，因为这类高聚物流动时较易取向，它们的粘度对剪切应力和剪切速率的变化较为敏感；而对于聚碳酸酯、聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯等链较刚性的高聚物，则主要应提高料筒的温度，因为刚性高分子都具有较大的流动活化能，它们的粘度对温度变化的敏感性较大。

### 6.3.7 高聚物分子结构因素对剪切粘度的影响

1.分子量的影响

高聚物的粘性流动是分子链重心沿流动方向发生位移和链间相互滑移的结果。虽然它们都是通过链段运动来实现的，但是分子量愈大，一个分子链包含的链段数目就愈多，为实现重心的位移，需要完成的链段协同位移的次数就愈多，因此高聚物熔体的剪切粘度随分子量的升高而增加。分子量大的流动性就差，表观粘度就高，熔融指数就小。而且分子

量的缓慢增大，将导致表观粘度的急剧增高和熔融指数的迅速下降。从表 6-18 中可以看出，对于高压聚乙烯，它的分子量增加还不到三倍，但是它的表观粘度却已经增加了四、五个数量级，熔融指数也降低了四、五个数量级。由此可见，分子量对流动性的影响很大。

**表 6-18　高压聚乙烯的熔体粘度、熔融指数与分子量的关系**

| $\overline{M}_n \times 10^{-4}$ | 表观粘度（泊）（190℃） | 熔融指数　（克） |
|---|---|---|
| 1.9 | $4.5\times10^2$ | 170 |
| 2.1 | $1.1\times10^3$ | 70 |
| 2.4 | $3.6\times10^3$ | 21 |
| 2.8 | $1.2\times10^4$ | 6.4 |
| 3.2 | $4.2\times10^4$ | 1.8 |
| 4.8 | $3.0\times10^5$ | 0.25 |
| 5.3 | $1.5\times10^7$ | 0.005 |

熔融指数 $MI$ 与分子量 $M$ 之间有如下关系

$$\log(MI)=A-B\log M \tag{6-139}$$

式中 $A$ 和 $B$ 是高聚物的特征常数。因此，在工业上常用熔融指数作为衡量高聚物分子量大小的一种相对指标。但是必须注意支化度和支链的长短等因素对熔融指数也有影响，所以只有在结构相似的情况下，才能用熔融指数对同一高聚物的不同试样，作分子量大小的相对比较。

研究发现，许多高聚物熔体的剪切粘度具有相同的分子量依赖性：各种高聚物有各自特征的某一临界分子量 $M_c$，分子量小于 $M_c$ 时，高聚物熔体的零切粘度与重均分子量成正比；而当分子量大于 $M_c$ 时，零切粘度随分子量的增加急剧地增大，一般与重均分子量的 3.4 次方成正比，即

$$\eta_0=K_1\overline{M}_w \qquad (\overline{M}_w<M_c) \tag{6-140}$$

$$\eta_0=K_2\overline{M}_w^{3.4} \qquad (\overline{M}_w>M_c) \tag{6-141}$$

式中 $K_1$、$K_2$ 和 3.4 是经验常数，对于不同高聚物式（6-140）和（6-141）的指数值不同，变化范围分别在 1 至 1.6 和 2.5 至 5.0 之间。写成对数形式，则

$$\log\eta_0=\log K_1+\log\overline{M}_w \qquad (\overline{M}_w<M_c) \tag{6-142}$$

$$\log\eta_0=\log K_2+3.4\log\overline{M}_w \qquad (\overline{M}_w>M_c) \tag{6-143}$$

图6-63是一个实例，顺式聚异戊二烯的 $\log\eta_0$ 对 $\log\overline{M}_w$ 作图，得到两段直线的斜率分别为 1.0 和 3.7。表6-19列出部分高聚物的临界分子量 $M_c$ 值。如果 $\overline{M}_w=M_c$ 时，$\eta_0=\eta_c$，则式（6-142）和（6-143）可改写成

$$\log\eta_0=\log\eta_c-\log(M_c/\overline{M}_w) \qquad (\overline{M}_w<M_c) \tag{6-144}$$

$$\log\eta_0=\log\eta_c+3.4\log(\overline{M}_w/M_c) \qquad (\overline{M}_w>M_c) \tag{6-145}$$

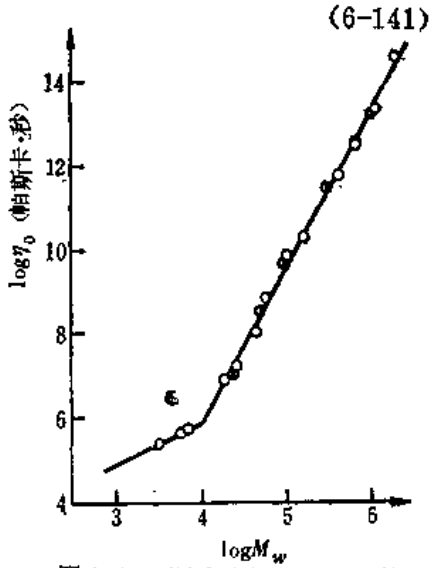


图 6-63　顺式聚异戊二烯的粘度对分子量关系

式中 $\eta_c$ 是临界分子量对应的高聚物熔体的零切粘度。显然，如果 $M_c$ 和 $\eta_c$ 已知，利用式

(6-144) 和 (6-145) 可由高聚物的重均分子量 $\overline{M_w}$ 直接计算高聚物的零切粘度 $\eta_0$。

分子量大于 $M_c$ 后，高聚物熔体的零切粘度随分子量急剧增加的事实一般解释为链缠结作用引起流动单元变大的结果。链的长度增加，则缠结愈严重，使流动阻力增大，因而零切粘度急剧增加。分子量小于 $M_c$ 时，分子量之间虽然也可能有缠结，但是解缠结进行得极快，致使未能形成有效的拟网状结构。根据长链分子的链缠结模型，已经推导出高聚物熔体零切粘度与分子量的理论关系

$$\eta_0 = KM^{3.5} \tag{6-146}$$

与上述经验关系非常一致。

表 6-19 几种高聚物的临界分子量值

| 高聚物 | $M_c$ | 高聚物 | $M_c$ |
|---|---|---|---|
| 聚乙烯 | 4000 | 天然橡胶 | 5000 |
| 聚丙烯 | 7000 | 聚异丁烯 | 17000 |
| 聚氯乙烯 | 6200 | 聚氧乙烯 | 6000 |
| 聚乙烯醇 | 7500 | 聚醋酸乙烯酯 | 25000 |
| 尼龙 6 | 5000 | 聚二甲基硅氧烷 | 30000 |
| 尼龙 66 | 7000 | 聚苯乙烯 | 35000 |

各种高聚物的临界分子量值各不相同，它应与分子结构有关。通常随着链的刚性增加缠结的倾向减少。如果用 $\theta$ 条件下的均方旋转半径与分子量的比值 $\overline{s_\theta^2}/\overline{M_w}$ 参数作为链刚性指标，同时，为了比较高聚物熔体和浓溶液的粘度，必须考虑高聚物的体积分数 $\phi_2$ 和比体积 $v_2$，则可以定义一个新的参量 $Z_w$

$$Z_w \equiv \frac{\overline{s_\theta^2}}{\overline{M_w}} \frac{N_c \phi_2}{v_2} \tag{6-147}$$

式中 $N_c$ 是高聚物临界链节数。如果以 $\log \eta_0$ 对 $\log Z_w$ 作图，则所有高聚物的曲线的转折点大致都落在相同的 $Z_w$ 值处（见图 6-64）。

上述讨论均限于剪切应力和剪切速率很小的情况。如果剪切应力和剪切速率增大，到达假塑性区，高聚物熔体的剪切粘度和分子量的关系便变得更为复杂。图 6-65 是不同剪切应力下，线型聚乙烯的熔融粘度与分子量的关系。可以看到，在 $M_c$ 以上，$\log\eta$ 对 $\log \overline{M_w}$ 曲线的斜率随 $\sigma_s$ 的增加而减小，它与 $\log\eta_0$ 对 $\log\overline{M_w}$ 曲线的交叉点的分子量也逐渐减小。如果改变剪切速率，实验发现高聚物熔体的粘度与分子量的关系至少有图 6-66 所示的三种类型。

从高聚物成型加工角度考虑，希望高聚物的流动性能要好一些，这样可以使高聚物与配合剂混合均匀，制品表面光洁。降低分子量可以增加流动性，改善其加工性能，但是过多地降低分子量又会影响制品的机械强度，所以在三大合成材料的生产中要恰当地调节分子量的大小。在满足加工要求的前提下尽可能提高其分子量。

不同用途和不同加工方法对分子量也有不同的要求。合成橡胶一般控制在 20 万左右。合成纤维一般分子量控制得比较低，否则高聚物在通过直径为 0.16—0.45 毫米的喷丝小孔时会发生困难。（尼龙 6：$1.5—2.3\times10^4$；尼龙 66：$2.2-2.7\times10^4$；聚酯：$2\times10^4$ 以上；聚丙烯腈：$2.5—8\times10^4$；聚丙烯：$12\times10^4$ 左右）。塑料的分子量一般控制在纤维和橡

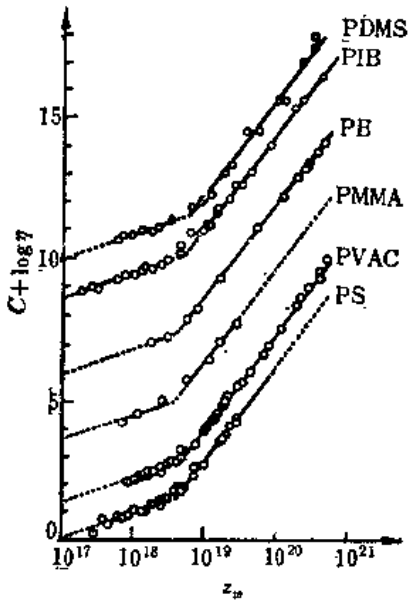



图 6-64 几种高聚物的熔融零切粘度与参量 $Z_w$ 的关系，$C$ 是常数

PDMS 为聚二甲基硅氧烷；PIB为聚异丁烯；PB 为聚丁二烯；PMMA 为聚甲基丙烯酸甲酯；PVAC 为聚醋酸乙烯酯；PS 为聚苯乙烯℃

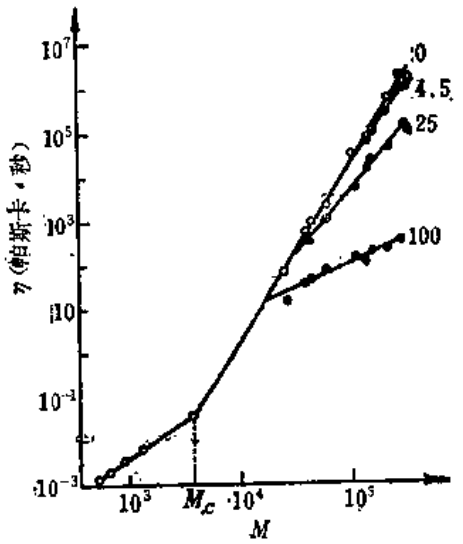



图 6-65 190°C 时线型聚乙烯的熔融粘度对分子量作图。$M_c=3.98\times10^3$

图上数字是剪切应力 $\sigma_s$ 值，单位牛顿/厘米²

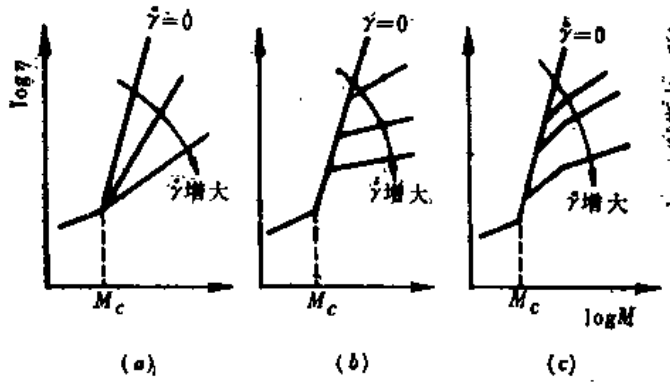



图 6-66 高聚物熔体粘度-分子量关系的剪切速率依赖性的三种类型

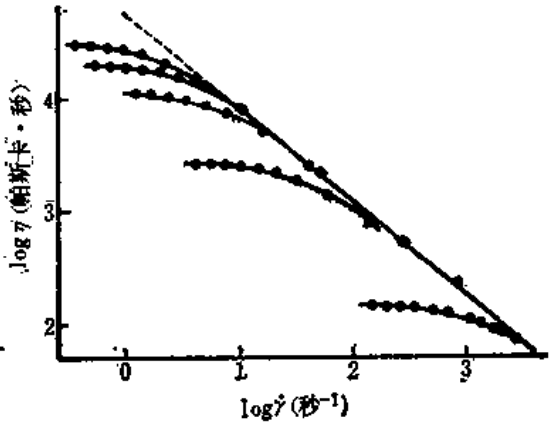



图 6-67 183°C 不同分子量聚苯乙烯的粘度对剪切速率的依赖关系

自上至下各对应曲线的分子量分别为 242000；217000；179000；117000；48500

胶之间，但是不同加工方法对于分子量的大小也有不同的要求，一般说来，注射成型用的分子量比较低。挤出成型用的分子量比较高，而吹塑成型用的分子量介于两者之间。

换一个角度，从 $\log\eta$ 对 $\log\dot{\gamma}$ 的图也可以看到，高聚物熔体的粘度与分子量的关系。图 6-67 是一组不同分子量的单分散聚苯乙烯试样的粘度对剪切速率的依赖关系。由于分子量愈低链缠结愈少，因而其粘度要在较高的剪切速率下才开始下降偏离牛顿性，因剪切引起的粘度下降量低分子量试样也比高分子试样要小些。

2. 分子量分布的影响

在高聚物的加工中，常常发现平均分子量相同的高聚物原料，由于流动性不同，使产品发生波动的情况。研究结果表明，这是分子量分布影响高聚物的流动行为所致。

大量研究证明，分子量分布较窄的或单分散的高聚物，熔体的剪切粘度主要由重均分子量决定。而分子量分布较宽的高聚物，其熔体粘度却可能与重均分子量没有严格的关系。分子量分布曲线上的大分子量尾端对熔体的零切粘度及其流变行为有特别重要的影响。

从分子量对剪切粘度的影响的讨论中，我们已经看到，在临界分子量以上，零切粘度与重均分子量的 3.4 次方成比例，因此对于分子量分布较宽的高聚物，其高分子量部分对零切粘度的贡献比低分子量部分肯定要大得多。这样，两个重均分子量相同的同种高聚物试样，分子量分布较宽的有可能比单分散试样具有较高的零切粘度。

同时，分子量大小不同，对剪切速率的反应也不同（见图 6-67），分子量愈大，对剪切速率愈敏感，剪切引起的粘度降低愈大，从第一牛顿区进入假塑性区也愈早，即在更低的剪切速率下便发生粘度随剪切速率的增加而降低。因此，在重均分子量相同时，随着分子量分布增宽，其熔体的流动开始出现非牛顿性的剪切速率值降低。图 6-68 是两个聚苯乙烯试样在 190℃ 时的熔体粘度的剪切速率依赖性。在剪切速率很低时，宽分布的市售试样的 $\eta_0$ 比单分散试样高，但是当剪切速率增加时，宽分布试样的曲线很快就发生偏离，进入假塑性区，而单分散试样却保持宽得多的第一牛顿区，致使其粘度值在高剪切速率区比宽分布试样还高。

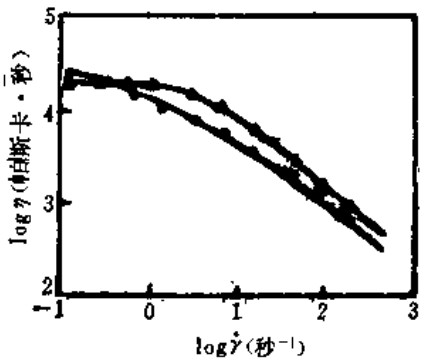



图 6-68　分子量分布对粘度与剪切速率的关系的影响

190℃，聚苯乙烯；三角——窄分布样品；圆圈——宽分布样品

近年来，理论研究在从分子量分布预言粘度与剪切速率的关系上已经取得了一定的成功。这一理论采用了一个简单的模型，把粘度随剪切速率增加而降低看作是流动导致链解缠结的结果。图 6-68 中的曲线就是由 GPC 法得到的分子量分布数据计算绘制的，可以看到理论曲线和实验数据符合得很好。

分子量分布对高聚物熔体粘度和流动行为的影响，对于高分子加工有重要的意义。一般的纺丝和塑料的注射和挤出加工中剪切速率都比较高，在这样的情况下，分子量分布的宽窄对熔体粘度的剪切速率依赖性影响很大。从以上分析不难看出，通常是在低剪切速率下测量的熔融指数值，有时是不能反映高剪切速率下加工时的流动行为的。低剪切速率下粘度相近的试样，在高剪切速率下加工时，单分散或分子量分布很窄的高聚物的粘度，比宽分布的同种高聚物要高些，因此，在同样的注射或挤出加工条件下，一般宽分布比窄分布试料（同分子量）流动性更好。

橡胶加工中确实希望分子量分布宽些有利，其中低分子量部分是相当优良的增塑剂，对高分子量部分起增塑作用，使与其他配合剂混炼捏和时，比较容易吃料，由于流动性较好，可减少动力消耗，提高产品的外观光洁度，而高分子量部分则可以保证产品物理力学性能的要求。当然也不是分子量愈宽愈好，相对于橡胶而言，塑料和纤维的分子量分布更是不宜过宽的，因为塑料和纤维的平均分子量一般都较低，分子量分布过宽势必含有相当数量的小分子量部分，它们对产品的物理机械性能将带来不良的影响。

3. 链支化的影响

链支化对高聚物熔体粘度和流动行为影响的研究由于问题的复杂性和支化结构的确切表征上的困难，开展得比较晚，所得的结果也常有互相矛盾的情况。近年来由于链支化结构中星形、梳形等规则结构的合成和表征技术的进展，研究正在逐渐深入。

一般地说，当支链不太长时，链支化对熔体粘度的影响不大，因为支化分子比同分子量的线型分子在结构上更为紧凑，使短支链高聚物的零切粘度比同分子量的线型高聚物略低一些。如果均方旋转半径相同时，则两者的零切粘度近似相等。然而，如果支链长到足以相互缠结，则其影响是显著的。一般高聚物的非线型结构是在聚合反应期间由某种无规支化化学反应造成的，这种无规支化常常造成很宽的结构分布，而要把结构分布和非线型的链结构两种影响清楚地分开来是极其困难的，正是由于这个原因，无规支化的影响的研究更难得到一致的结果。深入的研究一般从规则支化结构入手。

图 6-69 是两个星形支化（三臂和四臂）的聚丁二烯熔体的零切粘度的分子量依赖性与线型高聚物的对照，可以看到支化和线型高聚物服从相同的规律，包括链缠结区的前半

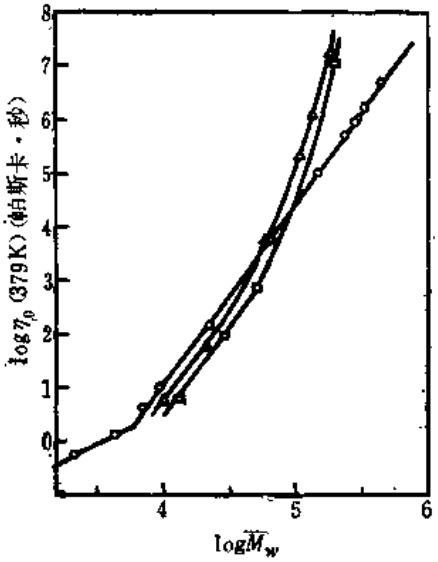



图 6-69 牛顿粘度对分子量的依赖关系

圆圈——线型分子；三角——三臂星形支化分子；正方形——四臂星形支化分子；聚丁二烯，379K

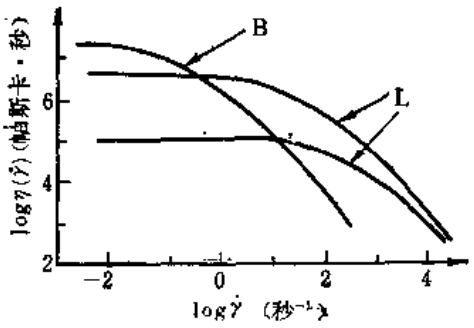



图 6-70 星形支化聚合物(B)的粘度对剪切速率的依赖关系与线型聚合物(L)对比

部，即不管是线型的还是支化聚合物，其粘度均随链缠结的发生而急剧增大。但是当支链长到臂分子量大于 $M_c$ 的二至四倍以后，支化高聚物的粘度开始极快地上升，粘度很快增加到线型高聚物的 100 倍以上。这时粘度对分子量不再是简单的指数规律的依赖关系。实际上，这段粘度的升高表现为臂长的指数函数。当高聚物被稀释时，粘度的升高很快地减小，最后又回复到只与分子大小有关。

星形支化对高聚物粘度的剪切速率依赖性的影响如图 6-70 所示。长臂星形高聚物的粘度对剪切速率更加敏感，与相同粘度的线型高聚物相比，星形高聚物的粘度偏离牛顿性发生在更低的剪切速率区，这意味着在高剪切速率时星形高聚物的粘度较分子量相等的同种线型高聚物要低。

4. 其他结构因素的影响

凡是能使玻璃化温度升高的因素，往往也使粘度升高。对分子量相近的不同高聚物来

说，柔性链的粘度比刚性链低。例如聚有机硅氧烷和含有醚键的高聚物的粘度就特别低；而刚性很强的高聚物，例如聚酰亚胺和其他主链含有芳环的高聚物的粘度都很高，加工也较困难。

除了上述影响分子链刚性的因素外，分子的极性、氢键和离子键等对高聚物的熔融粘度也有很大的影响。如氢键能使尼龙、聚乙烯醇、聚丙烯酸等高聚物的粘度增加。离子键能把分子链互相连结在一起，犹如发生交联，因而离聚物的离子键能使粘度大幅度升高。聚氯乙烯和聚丙烯腈等极性高聚物，分子间作用力很强，因而熔融粘度也较大。

乳液法的聚氯乙烯在160—200℃加工时，其粘度比分子量相同的悬浮法聚氯乙烯小好几倍。研究发现，在200℃以下的熔体中，乳液法聚氯乙烯的乳胶颗粒尚未完全消失，它作为刚性的流动单元，相互间作用较小，能相互滑移，因而粘度很小，温度升到200℃以上后，乳胶颗粒被破坏，乳液法聚氯乙烯与悬浮法的差别随即消失。这种现象在乳液法聚苯乙烯中也存在。另外等规聚丙烯在208℃下，仍具有螺旋分子构象，当剪切速率增加到一定值时，分子链伸展，粘度可突然升高一个数量级，甚至可导致流动的突然停止。研究发现在这种情况下固化结晶中，聚丙烯的分子链是高度单轴取向的。说明粘度的突然升高与结晶的形成有关。因此降低剪切速率并不能使聚丙烯的粘度重新下降，而只有加热至280℃以上，方可回复。

### 6.3.8 剪切流动的法向应力和高聚物熔体的弹性效应

当流体处于稳态剪切流动时，如果我们从中切出一个立方小体积元，并规定空间方向1是流体流动的方向，方向2与层流平面相垂直，方向3垂直于方向1和2，某时刻作用在它上面的各应力分量如图6-71所示。对于牛顿流体，除了作用在流动方向上的剪切应力$\sigma_s=\sigma_{21}$外，分别作用在空间相互垂直的三个方向上的法向应力分量大小相等$\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma_{33}$，然而，对于高聚物熔体情况则不相同，三个法向应力分量不再相等，这是高聚物熔体的弹性效应造成的。对此通常定义两个法向应力差，它们的大小依赖于剪切速率

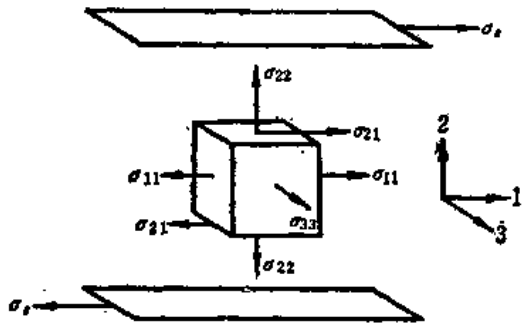


图6-71 稳态剪切流动时的诸应力分量

$$N_1=\sigma_{11}-\sigma_{22}=\psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 \tag{6-148}$$

$$N_2=\sigma_{22}-\sigma_{33}=\psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 \tag{6-149}$$

式中$N_1$和$N_2$分别称为第一法向应力差和第二法向应力差，$\psi_1$和$\psi_2$分别为第一和第二法向应力系数。第一法向应力差通常为正值，且较大，因而称为主法向应力差，特别是当剪切速率很大时，$N_1$甚至可超过剪切应力$\sigma_s$；而第二法向应力差一般则很小，且为负值（见图6-72）。二者之比值$-N_2/N_1$大约在0.1至0.3之间。

法向应力差的测量一般比较困难，在剪切速率较大时尤其如此，测量的精度也较差。第二法向应力的数据更少。

由于法向应力差的存在，在高聚物熔体流动时，会引起一系列在牛顿流体活动中所不

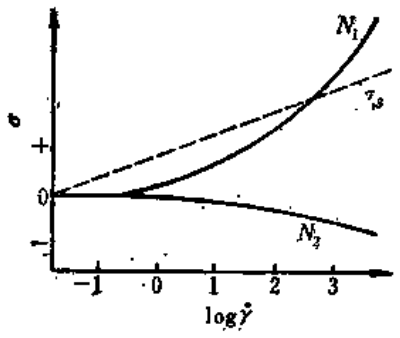



图 6-72 高聚物熔体剪切流动时的第一、第二法向应力差与剪切速率的关系

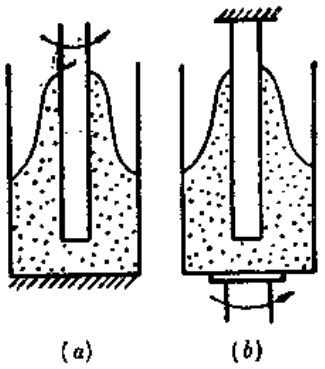



图 6-73 高聚物熔体或浓溶液的韦森堡效应
a——包轴现象；b——爬竿现象

曾见到的特殊现象，这些现象大致可以分为三类，以下分别进行讨论。

1. 韦森堡效应

当高聚物熔体或浓溶液在各种旋转粘度计中或在容器中进行电动搅拌时，受到旋转剪切作用，流体会沿内筒壁或轴上升，发生包轴或爬竿现象（见图 6-73），在锥板粘度计中则产生使锥体和板分开的力（图 6-50 上的力 F），如果在锥体或板上有与轴平行的小孔，流体会涌入小孔，并沿孔上所接的管子上升（见图 6-74），这类现象统称为韦森堡(Weissenberg)效应。

尽管韦森堡效应有许多不同的表现形式，但它们都是法向应力效应的反映。在这类现象中，流体流动的流线是轴向对称的封闭圆环。弹性液体沿圆环流动时，沿流动方向的法向应力 $\sigma_{11}$ 在封闭圆环上产生拉力，对流体的运动起了限制作用，迫使液体在垂直于流层（同心圆筒形）的方向上的法向应力 $\sigma_{22}$ 作用下，沿半径方向反抗离心力的作用向轴心运动直至平衡，同时在与轴平行方向上的法向应力分量 $\sigma_{33}$ 的作用下反抗重力，垂直向上运动直至平衡。这三个法向应力分量的共同作用使外层液体向内层液体挤压并向上运动，从而造成上述种种现象。

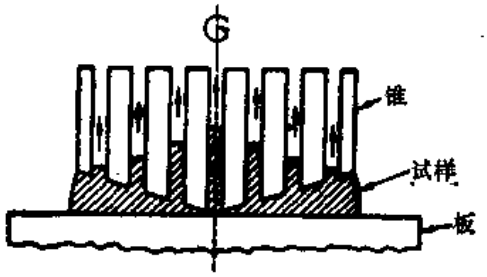



图 6-74 法向应力效应实验

上述部分实验可被利用来测定高聚物流体的法向应力差，研究它的大小与流动条件及熔体性质的关系。例如，装有显示管的锥板粘度计（图 6-74），在转速固定时测定液体沿显示管上升的高度，就是计算法向应力的一种基本方法，第一法向应力差与液体在管中的高度成正比，实验证明，在旋转中心处液柱最高，离中心愈远，液柱愈低。还有一种带有压力传感器的锥板流变仪，可以直接测量使锥体和圆板分离的轴向力 F（图 6-50），这个力是锥体或圆板上从外沿到中心逐渐增大的压力的总和。第一法向应力可按下式计算

$$N_1 = 2F/\pi R^2 \tag{6-150}$$

图 6-75 是浓度为 10% 的各种聚异戊二烯浓溶液的第一法向应力差和剪切应力对剪切速率的关系曲线。在低剪切速率时，$N_1$ 比 $\sigma_s$ 小得多，但是 $\sigma_s$ 比例于 $\dot{\gamma}$，而 $N_1$ 比例于 $\dot{\gamma}^2$，

因而随 $\dot{\gamma}$ 增大，$N_1$ 比 $\sigma_s$ 增加得快得多，两曲线交叉，到高 $\dot{\gamma}$ 处 $N_1>\sigma_s$。两曲线交叉处或 $N_1$ 与 $\sigma_s$ 大小相近时，正好与 $\sigma_s$ 开始偏离对 $\dot{\gamma}$ 的线性关系，或流体的粘度从 $\eta_0$ 开始下降相对应，这是一种相当普遍的定性特征，即非牛顿粘性行为发生在 $\sigma_s$ 和 $N_1$ 相等的剪切速率附近。

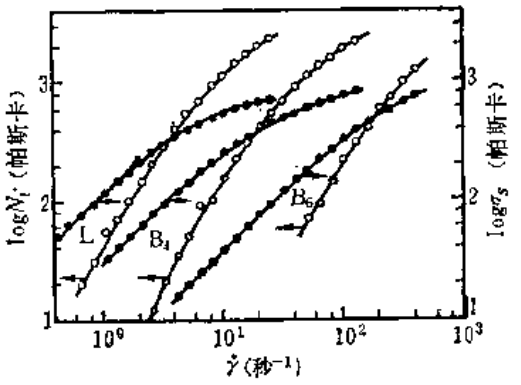



图 6-75　三种聚异戊二烯样品的浓溶液（10%）的第一法向应力和剪切（225°C）。应力对剪切速率的关系曲线

圆圈——L线型；　正方形——$B_4$四臂星形，六边形——$B_6$六臂星形；黑圆——剪切应力曲线

当剪切速率足够小时，$\sigma_s=\eta_0\dot{\gamma}$，可以证明，第一法向应力差

$$N_1=2J_e^0\eta_0^2\dot{\gamma}^2=2J_e^0\sigma_s^2 \quad (6\text{-}151)$$

式中 $J_e^0$ 是可回复的剪切柔量（详见第七章）。对于一般剪切速率范围，上述关系表示为

$$N_1/2\sigma_s^2=J_s(\dot{\gamma}) \quad (6\text{-}152)$$

式中 $J_s$ 称为法向应力柔量，是 $\dot{\gamma}$ 的函数，但实际上变化不大，$N_1/\sigma_s^2$ 在假塑性区的剪切速率范围，仍可近似地看作常数。

2．挤出物胀大

当高聚物熔体从小孔、毛细管或狭缝中挤出时，挤出物的直径或厚度会明显地大于模口的尺寸，这种现象叫做挤出物胀大，或称离模膨胀，亦称巴拉斯（Barus）效应。

如果考察流动过程中一个熔体体积元的变化（见图6-76），在进入模孔时，体积元发生变形，由于熔体的弹性效应，离开模口后除去了孔壁的束缚，体积元倾向于恢复到进入模孔前的形状，仿佛有“记忆”一样，因而这种现象也称为弹性记忆效应。



图 6-76　挤出物胀大示意图表示熔体体积元在流道中的变形情况

高聚物熔体的挤出物胀大现象时常是很显著的。通常定义挤出物的最大直径与模口直径的比值来表征胀大比 $B=D/D_0$。等规聚丙烯和高密度聚乙烯的 $B$ 可高达 3.0—4.5。

高聚物熔体的挤出物胀大是熔体弹性的一种表现。一方面，当熔体进入模孔时。由于流线收缩，在流动方向上产生纵向速度梯度，即流动含有拉伸流动成分，熔体沿流动方向受到拉伸，发生弹性变形，而在口模中停留的时间又较短，来不及完全松弛掉，出模口后继续发生回缩；另一方面，熔体在模孔内流动时，由于剪切应力和法向应力的作用（$\sigma_{11}$ 沿流动方向对流体产生拉力），也要发生弹性变形，出模口后要回复。当模孔的长径比 $L/R$ 很小时，前一效应是主要的，胀大主要由拉伸流动引起，随着 $L/R$ 增大，$B$ 减小，至 $L/R>16$ 时，由拉伸流动引起的变形在模孔内已得到充分的松弛回复，因而挤出物胀大主要由剪切流动引起。图6-77示意表示高分子线团在熔体发生拉伸或剪切变形时的形状变化。

当采用大长径比的毛细管时，拉伸流动的贡献可以忽略，挤出物的胀大比与剪切速率

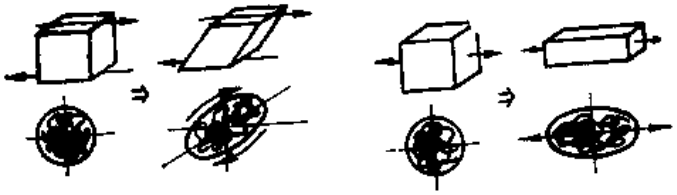


图 6-77　拉伸和剪切流动时分子链构象的变化

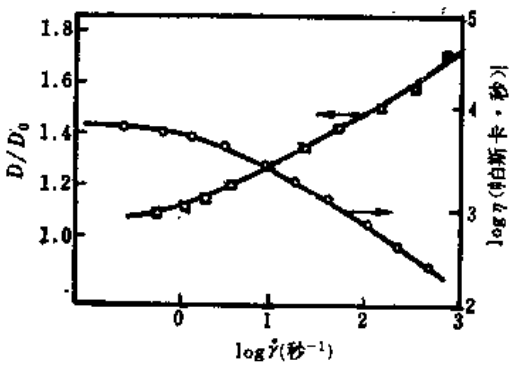



图 6-78　粘度和胀大比对剪切速率的依赖关系

有关。在低 $\dot{\gamma}$ 时，$B$ 趋于约 1.1，随着剪切速率的增大 $B$ 增大（见图 6-78），挤出物胀大开始明显增加的剪切速率也与流体粘度开始出现非牛顿性的剪切速率相对应。

在 $L/R$ 足够大时，挤出物胀大可以认为完全由剪切流动引起，在这种情况下，$B$ 和 $N_1$ 之间应存在某种关系，已提出的理论关系式很多，其中与实验数据较符合的是 Tanner 方程式

$$(N_1/2\sigma_s)^2=2[(B-0.1)^6-1] \tag{6-153}$$

挤出物的胀大比还与熔体的温度有关，在剪切速率相同时，由于温度愈高，取向分子的松弛也愈快，所以 $B$ 随温度升高而减小（见图 6-79 $a$），但是当以 $B$ 对毛细管壁处的剪切应力 $\sigma_{sw}$ 作图时，不同温度的数据都可落在同一曲线上（见图 6-79 $b$），这一结果具有普遍性，因而对数据的外推很有用。

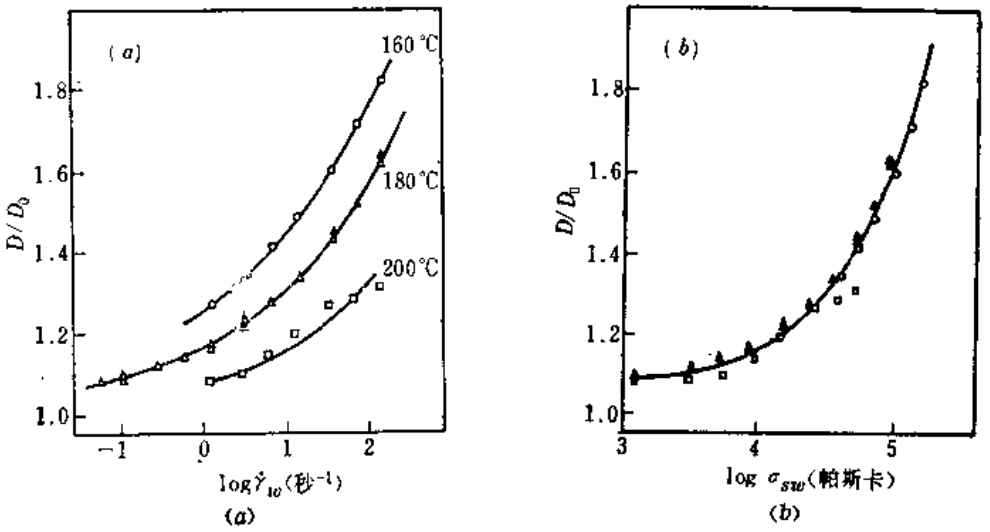



图 6-79　胀大比的温度效应

试样聚苯乙烯（$\overline{M}_w=2.2\times10^5$），$D_0=1.78$ 毫米，$L/D=27$—56

(a)胀大比对毛细管壁处的剪切速率作图；　(b)胀大比对毛细管壁处的剪切应力作图

当 $\dot{\gamma}$ 和温度保持不变时，随着分子量的增加 $B$ 值增加。当支链的分子量大于 $M_c$ 时，$B$ 还随长支链的增加而增加。此外，刚性填料的加入一般能使 $B$ 值明显减小，这可能与填料改变流动过程，使毛细管入口处的拉伸流动受到抑制有关，而且，填料加入提高了熔体的模量，从而导致分子链取向的减小。

3. 流动的不稳定性和熔体破裂现象

当剪切速率不大时，高聚物熔体挤出物的表面光滑。然而，剪切速率超过某一临界值后，随着剪切速率的继续增大，挤出物的外观依次出现表面粗糙（如沙鱼皮状或桔子皮状）、尺寸周期性起伏（如波纹状、竹节状和螺旋状），直至破裂成碎块等种种畸变现象（图 6-80），这些现象一般统称为不稳定流动或弹性湍流，熔体破裂则指其中最严重的情况。

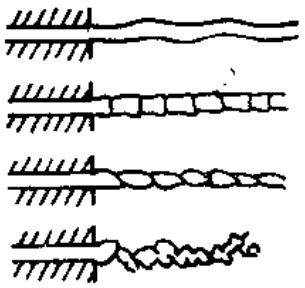


图 6-80 挤出物的形状畸变示意图 剪切应力从上到下递增

对于这些现象已经提出了许多流动机理进行解释，但是至今仍未完全弄清。然而，一般都认为它们与熔体的弹性效应有关。引起缺陷的原因大致可归纳为两种。一种是所谓滑粘现象，就是在高剪切速率条件下，在高聚物熔体与毛细管壁间的滑移现象。其原因是高聚物熔体在剪切速率最大的毛细管壁处的表观粘度最低；另外有人认为一种流动分级效应会使低分子量部分较多地集中于毛细管壁处，也使管壁处熔体的粘度最低。它们的总结果是熔体沿管壁发生整体滑移，从面导致不稳定流动，流速不再均匀，而是出现脉动，因此表现为挤出物表面粗糙或横截面积的脉动变化。另一种是熔体破裂，就是熔体受到过大的应力作用时，发生类似于橡胶断裂方式的破裂。熔体发生破裂时，取向的分子链急速回缩解取向，随后熔体流动又逐渐重新建立起这种取向，直至发生下一次破裂，从而使挤出物外观发生周期性的变化，甚至发生不规则的扭曲或破裂成碎块。一般认为熔体破裂是拉伸应力造成的，而不是剪切应力，因此这种过程往往发生在靠近毛细管入口处，那里由于管道的截面积有较大的变化，流线收敛，熔体流动受到很大的拉伸应力。而滑粘现象则往往出现在毛细管内或出口端附近。上述两种原因也可能同时存在，视具体情况而定。

线型高聚物与支化高聚物常常表现出不同的不稳定流动现象。例如高密度聚乙烯和等规聚丙烯等熔体的挤出物畸变程度一般随模孔长度增加而增大，模孔入口处的形状对出现挤出物畸变的临界剪切速率值影响不大；而低密度聚乙烯等支化高聚物的熔体挤出物的畸变程度却随模孔的长度增加面减小，畸变频率更小。根据前面分析，一般认为两类高聚物熔体的不稳定流动的主要原因可能分别对应于前面分析的两种原因。高密度聚乙烯等线型高聚物的不稳定流动主要表现为出口效应，其模孔入口处的流线扫过整个入口前的容器，成轴对称，如图 6-81a 所示，因面入口处的形状影响不大，模孔内剪切流动造成滑粘现象，所以模孔愈长畸变愈严重；低密度聚乙烯等支化高聚物熔体的不稳定流动主要表现为入口效应，其模孔入口处的流线如图 6-81b 所示，酒杯形收缩的流线增加了熔体所受的拉伸应力，在高剪切速率时发生拉伸破裂，死角处的旋涡（弹性湍流）在进入模孔处的流线发生周期性暂时中断期间进入模孔，造成模孔内分子链取向情况的周期性变化和螺旋形流线，从而形成挤出物的不均匀收缩和螺旋状畸变，模孔加长，破裂的熔体在模孔内可能完全或部分愈合，从而使挤出物畸变程度减小。

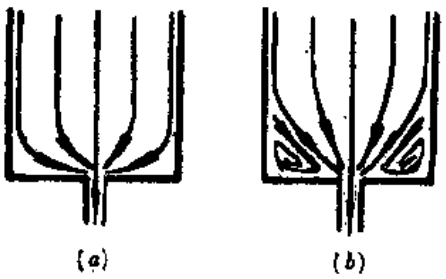



图 6-81 高聚物熔体在毛细管入口处的流线

关于不稳定流动起因的粗略分析，还可以说明一些其他因素改变的影响。例如温度升高，可提高发生熔体破裂的临界剪切速率，这与温度升高分子链松弛速度加快有关。又如减小模孔入口角能使剪切速率达到更高值时才出现熔体破裂，这是减小熔体所受拉伸应力的结果，等等。

### 6.3.9 拉伸粘度

1．拉伸粘度的测定方法

拉伸粘度的测量比剪切粘度要困难得多。为获得可靠的数据，实验上必须解决以下问题。首先，要获得纯拉伸流动。在一般直径变化的管道中流动或在滚筒入口处发生的拉伸流动，由于存在约束的边界，均含有相当多的剪切流动成分，只有自由边界的拉伸流动，才能获得纯拉伸流动。纺丝时，离开喷丝孔后或挤出时离开口模后的牵伸或吹塑等属这一类。其次，要在稳态下进行测定，要求维持恒定的纵向速度梯度场，这在一般情况下是较难做到的。最后，由于温度对粘度的影响很大，必须维持温度恒定，上面指出的发生纯拉伸流动的加工中，一般是伴随着冷却过程的。要同时满足这些条件，同时准确地测量拉伸应力和拉伸应变速率（或拉伸流动速度梯度）并不是很简单的。下面仅以等温纺丝法为例加以说明。

等温纺丝法示意图见图 6-82 。高聚物熔体从小孔挤出后，获得了自由边界，此处增加了与熔体温度相同的恒温室，以避免因冷却引起熔体的粘度改变。实验中用照相法测定恒温段丝条直径的轴向分布和卷绕装置对丝条的拉力 $F$。离孔口距离为$x$处的拉伸流动速度可按下式计算

$$v_x = 4W/\rho\pi d_x^2 \tag{6-154}$$

式中 $W$ 为单位时间由小孔流出熔体的质量，即质量流率，$\rho$是熔体的密度，$d_x$ 为 $x$ 处丝条的直径。熔体的表观拉伸粘度可由下式计算

$$\eta_t = \frac{F_t/A(x)}{dv_x/dx} \tag{6-155}$$

式中 $F_t$ 是丝条受到的真实的拉力，由卷丝装置实测拉力和阻力、惯性力和重力的合力确定，余下的量与截面积的轴向分布和速度分布有关。$A(x)$是 $x$ 处丝条的截面积，$dv_x/dx$ 即 $x$ 处的拉伸流动速度梯度。应该注意的是，由于流动小孔出口处的挤出物胀大，此法并非稳态方法，拉伸应变速率并不恒定。

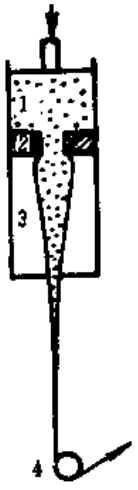


图 6-82 高聚物熔体等温纺丝示意图

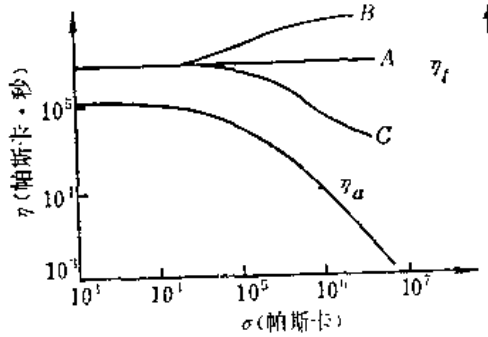


图 6-83 高聚物拉伸粘度与拉伸应力的关系与剪切粘度对剪切应力关系对比

2．拉伸粘度与拉伸应力的关系

图 6-83 将拉伸粘度与剪切粘度进行比较，可以看到，高聚物熔体的拉伸粘度与拉伸应力的关系一般有三种类型：(*A*) 拉伸粘度与拉伸应力无关，主要是聚合度较低的线型高聚物，如尼龙66、聚甲醛、聚甲基丙烯酸甲酯等。(*B*)当拉伸应力增至剪切粘度开始下降的应力值时，拉伸粘度开始随拉伸应力的增加而上升，主要是支化高聚物，如支化聚乙烯等。(*C*)当拉伸应力增至剪切粘度开始下降的应力值时，拉伸粘度开始随拉伸应力的增加而

下降，主要是高聚合度的线型高聚物，如高密度聚乙烯和聚丙烯等。

目前还没有一种理论能预计上述复杂规律。然而拉伸粘度的种种变化与流体的非牛顿性以及分子链在拉伸方向上的取向有关。其中分子量、链缠结和高聚物的结构等因素的作用规律尚不完全清楚。

3。拉伸粘度与拉伸应变速率的关系

对稳态单轴拉伸流动的分析结果表明，拉伸粘度应随拉伸应变速率的增加而升高，但是实验报告却不尽然，有许多实验结果正好相反，这说明实验方法（特别是许多结果是在非稳态实验得到的）和理论分析都还有很多不完善之处。

从拉伸流动中发生的结构变化分析，拉伸流动中同样会发生链解缠结，其结果将使拉伸粘度降低。但是同时，在拉伸流动的过程中分子链发生伸展并延流动方向取向，结果将使分子间相互作用增加，对流动的阻力增加，因而拉伸粘度会增大。表观拉伸粘度的变化方向决定于那一种效应占优势。

原则上说，如果拉伸粘度随拉伸应变速率的增大而升高，此类拉伸流动行为对成纤的稳定性较为有利。当高聚物熔体某处出现一个弱点时，该处拉伸应变速率随之增大，导致拉伸粘度上升，它将阻止对薄弱部分的进一步拉伸，从而使弱点消失，纤维均匀化。与此相反，如果拉伸粘度随拉伸应变速率的增大而降低，则局部弱点在拉伸过程中将导致破裂，不利于稳定成纤。

牛顿流体单轴拉伸流动时，拉伸粘度等于剪切粘度的三倍。高聚物熔体是非牛顿流体，在高剪切速率下剪切粘度下降的幅度大，而拉伸粘度随拉伸应变速率变化不很大，因而高聚物熔体的拉伸粘度比剪切粘度要大得多，甚至可大两个数量级。

## 习题与思考题

（1）试讨论非晶、结晶、交联和增塑高聚物的温度形变曲线的各种情况（考虑分子量、结晶度、交联度和增塑剂含量不同的各种情况）。

（2）解释表 6-6 中高聚物的结构对玻璃化温度的影响。试另举一组例子说明高聚物的诸化学结构因素对玻璃化温度的影响。

（3）用膨胀计法测得分子量从 $3.0\times10^3$ 到 $3.0\times10^5$之间的八个级分聚苯乙烯试样的玻璃化温度 $T_g$ 如下：

| $M_n(\times10^3)$ | 3.0, | 5.0, | 10, | 15, | 25, | 50, | 100, | 300, |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_g$(℃) | 43, | 66, | 83, | 89, | 93, | 97, | 98, | 99, |

试作 $T_g$ 对 $\overline{M_n}$ 图和 $T_g$ 对 $1/\overline{M_n}$ 图，并从图上求出方程式 $T_g=T_g(\infty)-(K/\overline{M_n})$ 中聚苯乙烯的常数 $K$ 和分子量无限大时的玻璃化温度 $T_g(\infty)$。

（4）根据实验得到的聚苯乙烯的比容-温度曲线的斜率：$T>T_g$ 时，$(dv/dT)_r=5.5\times10^{-4}$ 厘米$^3$/克·度；$T<T_g$ 时，$(dv/dT)_g=2.5\times10^{-4}$ 厘米$^3$/克·度。假如每摩尔链的链端的超额自由体积贡献是 53 厘米$^3$，试订定从自由体积理论出发得到的分子量对 $T_g$ 影响的方程中，聚苯乙烯的常数 $K$，并与上题由实验所得的结果相比较。

（5）甲苯的玻璃化温度 $T_{gd}=113K$，假如以甲苯作为聚苯乙烯的增塑剂，试估计含有 20% 体积分数甲苯的聚苯乙烯的玻璃化温度 $T_g$。

(6) 假定自由体积分数的分子量依赖性为

$$f_M = f_\infty + \frac{A}{M_n}$$

式中 $f_M$ 是分子量为 $M$ 的自由体积分数，$f_\infty$ 是分子量无限大时的自由体积分数，$A$ 是常数，试推导关系式 (6-73)。

(7) 为什么腈纶用湿法纺丝，而涤纶用熔融纺丝？

(8) 在温度形变曲线上，为什么聚甲基丙烯酸甲酯的高弹区范围比聚苯乙烯的大？

(9) 已知聚苯乙烯在玻璃态和高弹态的膨胀率分别为 $\left(\frac{dv}{dT}\right)_g = 2.5\times10^{-4}$ 厘米$^3$/克·度和 $\left(\frac{dv}{dT}\right)_r = 5.5\times10^{-4}$ 厘米$^3$/克·度，试按 Simha-Boyer 自由体积概念，估计聚苯乙烯的玻璃化转变温度。

(10) 聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化温度为 105℃，预计它在 155℃ 时的应力松弛速度比 125℃ 时快多少？

(11) 已知聚丁二烯 $T_g = -85$℃，$\alpha_r = 7.8\times10^{-4}K^{-1}$，$\alpha_g = 2.0\times10^{-4}K^{-1}$；聚苯乙烯 $T_g = 100$℃，$\alpha_r = 5.5\times10^{-4}K^{-1}$，$\alpha_g = 2.5\times10^{-4}K^{-1}$，试预测苯乙烯含量为 23.5% 的未硫化丁苯胶的玻璃化温度，并将所得结果与实测值相比较。

(12) 试根据自由体积理论预计玻璃化温度测量所用频率提高或降低一个数量级时，测得的 $T_g$ 值将变化多少度？

(13) 某聚苯乙烯试样在 160℃ 时粘度为 $8.0\times10^{13}$ 泊，预计它在玻璃化温度 100℃ 和 120℃ 下的粘度分别为多大？

(14) 某聚合物试样在 0℃ 时粘度为 $1.0\times10^{4}$ 泊，如果其粘度温度关系服从 WLF 方程，并假定 $T_g$ 时的粘度为 $1.0\times10^{13}$ 泊，问 25℃ 时的粘度是多少？

(15) 粘弹性松弛的表观活化能 $\Delta E_a$ 可由平移因子 $\ln a_T$ 对 $1/T$ 作图的曲线斜率乘以气体常数 R 求得。此图得到的是一根曲线，反映了活化能的温度依赖性。(a) 由 WLF 方程（采用通用常数 $c_1 = -17.44$，$c_2 = 51.6$）求出活化能的函数表达式，(b) 分别计算 $T_g =$ 200K 和 $T_g = 400$K 两种聚合物的表观活化能值，(c)证明 $T \gg T_g$ 时，表观活化能变得与温度无关，所有材料都趋近于 4.1 千卡/摩尔。

(16) 已知聚乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的流动活化能 $\Delta E$，分别为10千卡/摩尔和46千卡/摩尔，聚乙烯在 200℃ 时粘度为 $9.1\times10^{2}$ 泊，聚甲基丙烯酸甲酯在 240℃ 时粘度为 $2.0\times10^{3}$ 泊，(a) 分别计算聚乙烯在 210℃ 和 190℃ 时以及聚甲基丙烯酸甲酯在 250℃ 和 230℃ 时的粘度，(b)讨论链的结构对粘度的影响，(c)讨论温度对不同高聚物粘度的影响。

(17) 某高分子材料在加工期间发生分子量降解，其重均分子量由 $1.0\times10^{5}$ 降至 $8.0\times10^{5}$，问此材料在加工前后熔融粘度之比为多少？

(18) 已测得某聚丙烯熔体在 230℃ 时非牛顿性指数为 0.50，表观剪切速率等于 1.0 秒$^{-1}$时的熔融粘度为 $1.0\times10^{5}$ 泊，如在直径为 1.0 毫米，长 4.0 厘米的圆管入口处表压为 160 公斤/厘米$^2$，试计算其容积流率。如果要在同样条件下把容积流率提高一倍，其入口处的压力应该是多大（均不考虑入口压力损失）。

## 参 考 文 献


[1] A·V·托博尔斯基，H·F·马克，聚合物科学与材料，科学出版社，（1977），第八章。

[2] I.M.Ward, Mechanical Properties of Solid Polymers, 2nd Ed.,John Wiley & Sons,New York,(1983),Chapter 7,8.

[3] 彼得·赫德维格，聚合物的介电谱，机械工业出版社，（1981）第一、二章。

[4] F·W·毕尔梅耶，聚合物科学教程，科学出版社，（1980），第六章。

[5] L.E.Nielsen,Mechanical Properties of Polymers and Composites,Marcel Dekker Inc., New York,(1974),Chapter 1, P18—26.

[6] R.N.Haward, The Physics of Glassy Polymers, Applied Science Publishers Ltd.,London,(1973),Chapter 3, p171—179.

[7] A.D.Jenkins, Polymer Science——A materials science hand book, Vol.1, North-Holland Publishing Co.,London,(1972),chapter 3.

[8] J.J.Aklonis and W.J.Macknight, Introduction to Polymer Viscoelasticity, 2nd Ed.,John Wiley and Sons, New York,(1983),Chapter 4.

[9] 于同隐等，高聚物的粘弹性，上海科学技术出版社，（1986），第八章。

[10] A. Eisenberg, The Glassy State and the Glass Transition, inPhysical Properties of Polymers (Ed.by J.E.Mark et al.), (1984),Chapter 2.

[11] 汉斯-乔治·伊利亚斯，大分子（上册），上海科学技术出版社，（1986），第七章。

[12] J.D.Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd Ed.,John Wiley & Sons, Inc., New York,(1970),Chapter 11,18.

[13] L·E·尼尔生，聚合物流变学，科学出版社，（1983），第一至八章。

[14] R·S·伦克，聚合物流变学，国防工业出版社，（1983），第一至四、六、七、十二章。

[15] 同[11]，第七章。

[16] W.W.Graessley, Viscoelasticity and Flow in Polymer Melts and Condentrated Solutions, in Physical Properties of Polymers (Ed.by J.E. Mark et al.),(1984), Chapter 3.

[17] 同[1]，第五章。

[18] 于同隐等，高分子通讯，1984，（6），438。

[19] 中国科学院化学研究所高分子物理研究室，塑料，1975，（2），46。

[20] 中国科学院化学研究所705室等，塑料，1976，（1），1。

[21] D·W·范克雷维伦，聚合物的性质——性质的估算及其与化学结构的关系，科学出版社，（1981），第六、十五章。

# 第七章　高聚物的力学性质

作为材料使用时，总是要求高聚物具有必要的力学性能的。可以说，对于大部分应用而言，力学性能比高聚物的其他物理性能显得更为重要。

高聚物材料具有所有已知材料中可变性范围最宽的力学性质，包括从液体、软橡皮到很硬的刚性固体。各种高聚物对于机械应力的反应相差很大；例如聚苯乙烯制品很脆，一敲就碎；而尼龙制品却很坚韧，不易变形也不易破碎；轻度交联的橡胶拉伸时，可伸长好几倍，力解除后还能基本上回复原状；而胶泥变形后，却完全保持着新的形状。高聚物力学性质的这种多样性，为不同的应用提供了广阔的选择余地。然而，与金属材料相比，高聚物的力学性质对温度和时间的依赖性要强烈得多，表现为高聚物材料的粘弹性行为，即同时具有粘性液体和纯粹弹性固体的行为，这种双重性的力学行为使高聚物的力学性质显得复杂而有趣。

高聚物的力学性质之所以具有这些特点，是由于高聚物由长链分子组成，分子运动具有明显的松弛特性的缘故。而各种高聚物的力学性质的差异，则直接与各种结构因素有关，除了化学组成之外，这些结构因素包括分子量及其分布、支化和交联、结晶度和结晶的形态、共聚的方式、分子取向、增塑以及填料等。

随着高聚物材料的大量应用，人们迫切需要了解和掌握高聚物力学性质的一般规律和特点及其与高聚物结构的互相关系。只有掌握了这些起码的知识，才能恰当地选择所需要的高聚物材料，正确地控制加工的条件以获得需要的力学性质，并合理地使用。而更深入地研究高聚物的力学性质及其与结构的关系，必将帮助我们进一步提高材料的力学性能，发展新材料，并为整个高分子科学的发展做出贡献。

本章讨论的对象仅局限于固体高聚物，包括玻璃态、结晶态和高弹态的高聚物，内容上则着重讨论有很大实际意义的玻璃态和结晶态高聚物的极限力学行为——屈服、破坏和强度，高聚物材料所特有的高弹性，以及高聚物的力学松弛——粘弹性。

## 第一节　玻璃态和结晶态高聚物的力学性质[1-5]

### 7.1.1　描述力学性质的基本物理量

*应力和应变*　当材料受到外力作用，而所处的条件使它不能产生惯性移动时，它的几何形状和尺寸将发生变化，这种变化就称为应变。材料发生宏观的变形时，其内部分子间以及分子内各原子间的相对位置和距离就要发生变化，产生了原子间及分子之间的附加的内力，抵抗着外力，并力图恢复到变化前的状态，达到平衡时，附加内力与外力大小相等，方向相反。定义单位面积上的附加内力为应力，显然，其值与单位面积上所受的外力相等。国际单位制中应力单位用牛顿/米$^2$，又称帕斯卡（简称帕），常见的应力的单位还有达因/厘米$^2$、公斤/厘米$^2$和磅/吋$^2$。各种应力单位的互相变换关系见表7-1。

材料受力的方式不同，发生变形的方式也不同。对于各向同性的材料来说，有三种基本

表7-1 应力单位换算表

| 国际单位制<br>牛顿/米²（帕斯卡） | c. g. s. 制<br>达因/厘米² | 工程制<br>公斤/厘米² | 英制<br>磅/吋² |
|---|---|---|---|
| 1 | 10 | $1.02\times10^{-5}$ | $1.450\times10^{-4}$ |
| 0.1 | 1 | $1.02\times10^{-6}$ | $1.450\times10^{-5}$ |
| $9.807\times10^{4}$ | $9.806\times10^{5}$ | 1 | $1.422\times10$ |
| $6.895\times10^{3}$ | $6.895\times10^{4}$ | $7.03\times10^{-2}$ | 1 |

的类型。

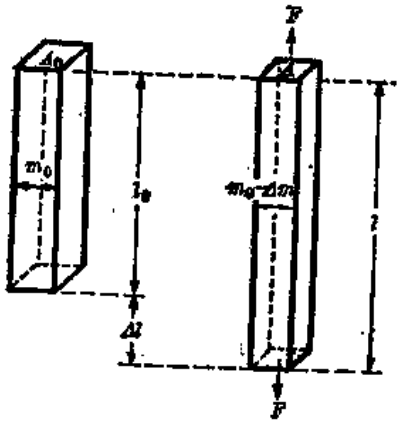



图7-1 简单拉伸示意图

在简单拉伸的情况下，材料受到的外力 $F$ 是垂直于截面积的大小相等、方向相反并作用于同一直线上的两个力（图7-1），这时材料的形变称为拉伸应变。在小伸长时，拉伸应变通常以单位长度的伸长来定义，如果材料的起始长度为 $l_0$，变形后的长度为 $l$，则拉伸应变 $e$ 为

$$e=\frac{l-l_0}{l_0}=\frac{\Delta l}{l_0} \tag{7-1}$$

式中 $\Delta l$ 是材料的绝对伸长。这种拉伸应变的定义在工程上被广泛运用，因而称为习用应变，有时也称之为相对伸长或伸长率。当材料发生拉伸应变时，材料的应力称为拉伸应力。与习用应变对应的习用应力 $\sigma$ 定义为

$$\sigma=\frac{F}{A_0} \tag{7-2}$$

式中 $A_0$ 为材料的起始截面积。当材料发生较大形变时，材料的截面积将发生较大的变化，习用应力与材料的真实应力会发生较大的偏差，这时正确计算应力应该以真实截面积 $A$ 代替 $A_0$，得到的应力则称为真应力

$$\sigma'=\frac{F}{A} \tag{7-3}$$

相应地可提出真应变的定义，如果材料在某一时刻长度从 $l_i$ 变到 $l_i+dl_i$，则真应变为

$$\delta=\int_{l_0}^{l}\frac{dl_i}{l_i}=\ln\frac{l}{l_0} \tag{7-4}$$

此外，在大伸长的情况下，有时也采用其他更方便的拉伸应变的定义，如 $\Delta l/l$ 和 $[(l/l_0)-(l_0/l)^2]/3$，后一定义在橡胶弹性理论中被采用。所有拉伸应变在小形变时，基本上给出相同的值，而在大形变时，则有相当大的差别。

在简单剪切的情况下，材料受到的力 $F$ 是与截面 $A_0$ 相平行的大小相等、方向相反的两个力（图7-2），在这剪切力作用下，材料将发生偏斜，偏斜角 $\theta$ 的正切定义为切应变，

$$\gamma=\tan\theta \tag{7-5}$$

当切应变足够小时，$\gamma\approx\theta$。相应地，材料的剪切应力为

$$\sigma_s=\frac{F}{A_0} \tag{7-6}$$

在均匀（流体静力）压缩的情况下，材料受到的是围压力 $P$，发生体积形变，使材料从起始体积 $V_0$ 缩小为 $V_0-\Delta V$（图7-3）。材料的均匀压缩应变 $\Delta$ 定义为单位体积的体积减小

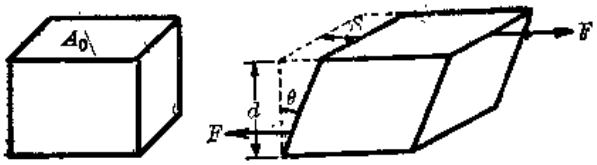



图 7-2 简单剪切示意图

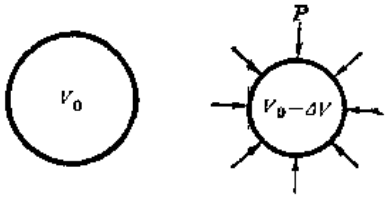



图 7-3 均匀流体静压缩示意图

$$\Delta=\frac{\Delta V}{V_0} \tag{7-7}$$

**弹性模量** 对于理想的弹性固体，应力与应变关系服从虎克定律，即应力与应变成正比，比例常数称为弹性模量

$$\text{弹性模量}=\frac{\text{应力}}{\text{应变}}$$

可见弹性模量是材料发生单位应变时的应力，它表征材料抵抗变形能力的大小，模量愈大，愈不容易变形，表示材料刚度愈大。

上述三种基本类型的弹性模量分别称为杨氏模量、剪切模量和体积模量，分别记为 $E$、$G$ 和 $B$

$$E=\frac{\sigma}{\varepsilon}=\frac{\dfrac{F}{A_0}}{\dfrac{\Delta l}{l_0}} \tag{7-8}$$

$$G=\frac{\sigma_S}{\gamma}=\frac{F}{A_0\tan\theta} \tag{7-9}$$

$$B=\frac{P}{\dfrac{\Delta V}{V_0}}=\frac{PV_0}{\Delta V} \tag{7-10}$$

可以看到，应变都是无量纲的量，因此弹性模量的单位与应力的单位相同。

有时，用模量的倒数比用模量来得方便。杨氏模量的倒数称为拉伸柔量，用 $D$ 表示；剪切模量的倒数称为剪切柔量，用 $J$ 表示；而体积模量的倒数则为可压缩度。

对于各向同性材料，上述三种模量之间存在如下关系

$$E=2G(1+\nu)=3B(1-2\nu) \tag{7-11}$$

式中 $\nu$ 是泊松比，定义为在拉伸试验中，材料横向单位宽度的减小与纵向单位长度的增加之比值

$$\nu=-\frac{\Delta m/m_0}{\Delta l/l_0}=\frac{-\varepsilon_t}{\varepsilon} \tag{7-12}$$

式中 $\varepsilon_t$ 是横向的应变。可以证明，当理想不可压缩体变形时，体积不变，$\Delta V/V_0=0$，$B=\infty$，$\nu=0.5$，$E=3G$。大多数材料在变形时，有体积变化，拉伸时发生体积膨胀，泊松比在 0.2 至 0.5 之间，橡胶和小分子液体的泊松比接近0.5（表 7-2）。理论上，$\nu$ 的变化范围是 0 至 1/2，$B$ 的变化范围是 $E/3$ 至 $\infty$，$G$ 的变化范围是 $E/2$ 至 $E/3$。$E$、$G$、$B$、和 $\nu$ 这四个参数中只有两个是独立的，只要知道其中两个，其余两个便可由式（7-11）求出，这就是说，只要知道两个参数，就足以描述各向同性材料的弹性力学行为了。

对于各向异性材料，情况则要复杂得多，这时材料在各个方向上有不同的性质，因而

表 7-2　一些材料的泊松比

| 材料名称 | $\nu$ | 材料名称 | $\nu$ |
|---|---|---|---|
| 锌 | 0.21 | 玻璃 | 0.25 |
| 钢 | 0.25—0.33 | 石料 | 0.16—0.34 |
| 铜 | 0.31—0.34 | 聚苯乙烯 | 0.33 |
| 铝 | 0.32—0.36 | 低密度聚乙烯 | 0.38 |
| 铅 | 0.45 | 赛璐珞 | 0.39 |
| 汞 | 0.50 | 橡胶类 | 0.49—0.50 |

有不止两个的独立的弹性模量，通常至少有 5 或 6 个，确切的数目决定于体系的对称性。理论上用张量数学讨论模量时，可以多到36项，但由于弹性模量的矩阵是对称的，各向异性最严重的材料，也只有 21 项是独立的，并随材料对称性的增加，矩阵的非零项逐渐减少。工程上则用所谓工程模量来处理，这在实际场合下更为现实。各向异性材料在高聚物中是很常见的，例如纤维，薄膜，注射模塑制品等，只不过有时因各向异性不明显而被忽略罢了。下面是高聚物中最常见的，也是较简单的对称体系的两个例子。

单轴取向材料(见图 2-94 a) 有5个独立的弹性模量 (见图7-4)，包括2个杨氏模量，2个剪切模量和1个体积模量。$E_l$ 是纵向杨氏模量，$E_t$ 是横向杨氏模量，$G_{tt}$ 是横向剪切模量，$G_{lt}$ 是纵向剪切模量 (也称纵-横剪切模量)，$B$ 是体积模量。此外，还有 2 个泊松比：对纵向力有 $\nu_{lt}=-\varepsilon_t/\varepsilon_l$，对横向力有 $\nu_{tl}=-\varepsilon_l/\varepsilon_t$。

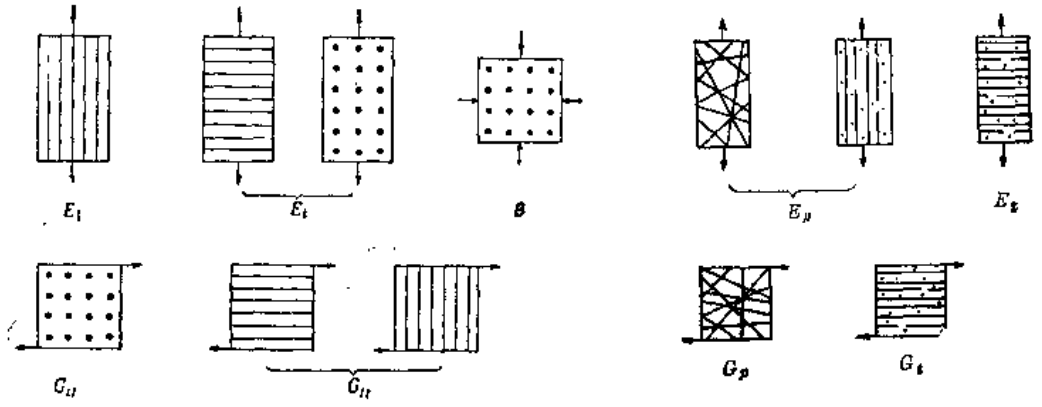



图 7-4　单轴取向材料的弹性模量




图 7-5　双轴取向材料的四个弹性模量

双轴取向或平面无规取向材料 (见图 2-94 b)有5个独立的弹性模量，图 7-5 给出其中四种，$E_p$ 是面向杨氏模量，$E_t$ 是侧向杨氏模量，$G_p$ 是面向剪切模量，$G_t$ 是侧向剪切模量。此外，也有 2 个泊松比，对面向力有 $\nu_{pt}=-\varepsilon_t/\varepsilon_p$，对侧向力有 $\nu_{tp}=-\varepsilon_p/\varepsilon_t$。

表 7-3 给出了一些高聚物的弹性模量和泊松比的值。

表 7-3　几种高聚物的 G、E、B、$\nu$ 值

| 高聚物 | $E\times10^{-9}$ (帕斯卡) | $G\times10^{-9}$ (帕斯卡) | $B\times10^{-9}$ (帕斯卡) | $\nu$ |
|---|---|---|---|---|
| 聚乙烯 (高结晶) | 5.05 | 2.0 | 5.13 | |
| 聚乙烯 (低结晶) | 1.0 | 0.35 | 3.3 | 0.45 |
| 聚苯乙烯 | 3.2 | 1.2 | 3.0 | 0.33 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 4.15 | 1.55 | 4.1 | 0.33 |
| 尼龙 66 | 1.0 | 0.855 | 3.3 | 0.33 |

机械强度　所受外力超过材料承受的能力，材料就要发生破坏，机械强度就是材料抵抗外力破坏的能力。在各种实际应用中，机械强度是材料力学性能的重要指标。对于各种不同的破坏力，则有不同的强度指标。模拟各种应用场合下材料实际受力的情况，已经设计出多得难以列举的各种强度试验，然而它们大多数是过于专门化了，测得的性能往往不具有明确的物理意义，而是几种力学性质的综合反映，缺乏普遍的意义。只有一些简化了的试验，可以作为材料典型的力学性能指标而被广泛采用。为了使各地各单位所得到的同一种数据可相比较，必须对这些试验规定严格的统一标准，以消除因各种试验条件不同而引起最后结果的差异。国际标准化组织(ISO)根据各参加国反复试验验证的结果，经协商一致制定了各种国际标准。各国都参照这些国际标准，结合本国实际情况制定自己的国家标准。这些标准方法中都对试验所用仪器的规格，测试的具体条件和手续，以及试样的规格和制备方法作出明确的规定。

### 7.1.2　几种常用的力学性能指标

拉伸强度　是在规定的试验温度、湿度和试验速度下，在标准试样上沿轴向施加拉伸载荷（如图 7-6），直到试样被拉断为止，断裂前试样承受的最大载荷 $P$ 与试样的宽度 $b$ 和厚度 $d$ 的乘积的比值

$$\sigma_t=\frac{P}{bd} \tag{7-13}$$

必须注意的是，试样宽度和厚度在拉伸过程中是随试样的伸长而逐渐减小的，由于达到最大载荷时的 $b$、$d$ 值的测量很不方便，工程上一般采用起始尺寸来计算拉伸强度。由于整个拉伸过程中，高聚物的应力和应变的关系并不是线性的，只有当变形很小时，高聚物才可视为虎克弹性体，因此拉伸模量(即杨氏模量)通常由拉伸初始阶段的应力与应变比例计算

$$E=\frac{\Delta P/bd}{\Delta l/l_0} \tag{7-14}$$

式中 $\Delta P$ 是变形较小时的载荷。

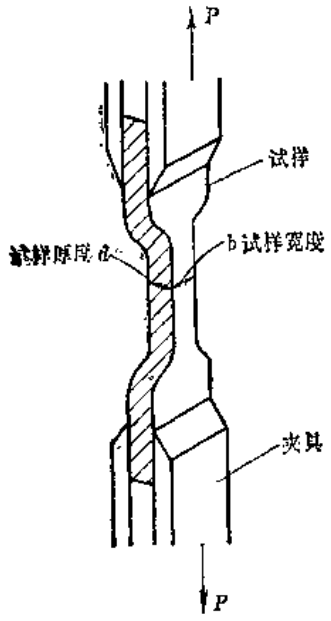



图 7-6　拉伸试验示意图

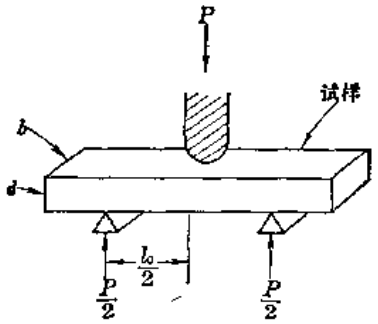



图 7-7　抗弯试验示意图

类似地，如果向试样施加的是单向压缩载荷，则测得的是压缩强度和压缩模量。理论上虎克定律仍然适用于压缩的情况，所得压缩模量应与拉伸模量相等 $E_t=E_0$，但实际上压缩模量通常稍大于拉伸模量，而拉伸强度与压缩强度的相对大小则因材料的性质而异，一般地说，塑性材料善于抵抗拉力，而脆性材料善于抵抗压力。

*弯曲强度*，亦称挠曲强度，是在规定试验条件下，对标准试样施加静弯曲力矩（如图7-7），直到试样折断为止，取试验过程中的最大载荷 $P$，并按下式计算弯曲强度

$$\sigma_f=\frac{P}{2}\cdot\frac{l_0/2}{bd^2/6}=1.5\frac{Pl_0}{bd^2} \tag{7-15}$$

弯曲模量为

$$E_f=\frac{\Delta Pl_0^3}{4bd^3\delta} \tag{7-16}$$

式中 $\delta$ 叫做挠度，是试样着力处的位移。

弯曲试验也可以让试样一端固定，在另一端施加载荷，或者采用圆形截面的试样，这时材料的杨氏模量表式见表7-4。

**表 7-4 各种试样弯曲变形时的杨氏模量表式**

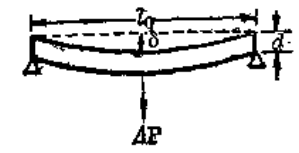
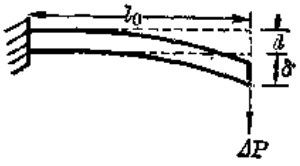
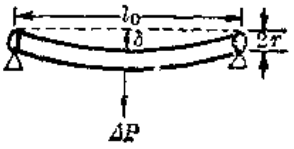
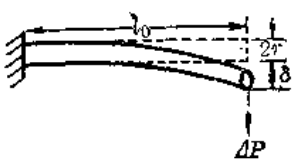
| 试样的截面形状和原来尺寸 | | 变形方式 | 杨氏模量 |
|---|---|---|---|
| 矩形 | 长度 $l_0$<br>宽度 $b$<br>厚度 $d$ |  | $E=\frac{\Delta Pl_0^3}{4bd^3\delta}$ |
| | |  | $E=\frac{4\Delta Pl_0^3}{bd^3\delta}$ |
| 圆形 | 长度 $l_0$<br>半径 $r$ |  | $E=\frac{\Delta Pl_0^3}{12\pi r^4\delta}$ |
| | |  | $E=\frac{4\Delta Pl_0^3}{3\pi r^4\delta}$ |

表7-5列出了一些常见塑料的拉伸强度和弯曲强度，供参考。

*冲击强度* 是衡量材料韧性的一种强度指标，表征材料抵抗冲击载荷破坏的能力。通常定义为试样受冲击载荷而折断时单位截面积所吸收的能量

表 7-5　常见塑料的拉伸和弯曲强度（1公斤/厘米$^2$ = 9.807 × 10$^4$ 帕斯卡）

| 塑料名称 | 拉伸强度（公斤/厘米$^2$） | 断伸率（%） | 拉伸模量（×10$^4$公斤/厘米$^2$） | 弯曲强度（公斤/厘米$^2$） | 弯曲模量（×10$^4$ 公斤/厘米$^2$） |
|---|---|---|---|---|---|
| 低压聚乙烯 | 220--390 | 60—150 | 0.84—0.95 | 250—400 | 1.1—1.4 |
| 聚苯乙烯 | 352—633 | 1.2—2.5 | 2.8—3.5 | 612—984 | |
| ABS 塑料 | 169—633 | 10—140 | 0.7—2.9 | 253—949 | 3.0 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 492—773 | 2—10 | 3.2 | 914—1195 | |
| 聚丙烯 | 337—422 | 200—700 | 1.2—1.4 | 422—562 | 1.2—1.6 |
| 聚氯乙烯 | 352—633 | 20—40 | 2.5—4.2 | 703—1125 | |
| 尼龙 66 | 830 | 60 | 3.2—3.3 | 1000—1100 | 2.9—3.0 |
| 尼龙 6 | 740—780 | 150 | 2.6 | 1000 | 2.4—2.6 |
| 尼龙 1010 | 520—550 | 100—250 | 1.6 | 890 | 1.3 |
| 聚甲醛 | 620—680 | 60—75 | 2.8 | 910 - 920 | 2.6 |
| 聚碳酸酯 | 670 | 60—100 | 2.2—2.4 | 980—1060 | 2.0—3.0 |
| 聚砜 | 720—850 | 20—100 | 2.5—2.9 | 1080—1270 | 2.8 |
| 聚酰亚胺 | 945 | 6—8 | | >1000 | 3.2 |
| 聚苯醚 | 865—895 | 30—80 | 2.6—2.8 | 980—1370 | 2.0—2.1 |
| 氯化聚醚 | 423 | 60—160 | 1.1 | 700—770 | 0.9 |
| 线型聚酯 | 800 | 200 | 2.9 | 1170 | |
| 聚四氟乙烯 | 140—250 | 250—350 | 0.4 | 110—140 | |

$$\sigma_i = \frac{W}{bd} \tag{7-17}$$

式中 $W$ 是冲断试样所消耗的功，冲击强度的测试方法很多，应用较广的有摆锤式冲击试验，落重式冲击试验和高速拉伸等三类。

摆锤式冲击试验是让重锤摆动冲击标准试样，测量摆锤冲断试样消耗的功，试样的安放方式有简支梁式和悬臂梁式，前者（Charpy 试验）试样两端支承着，摆锤冲击试样的中部（如图 7-8），后者（Izod 试验）试样一端固定，摆锤冲击自由端。试样可用带缺口的和无缺口的两种。采用带缺口试样的目的是使缺口处试样的截面积大为减小，受冲击时，试样断裂一定发生在这一薄弱处，所有的冲击能量都能在这局部的地方被吸收，从而提高试验的准确性。这种情况下，计算冲击强度时，试样的厚度 $d$ 指的是缺口处试样的剩余厚度。

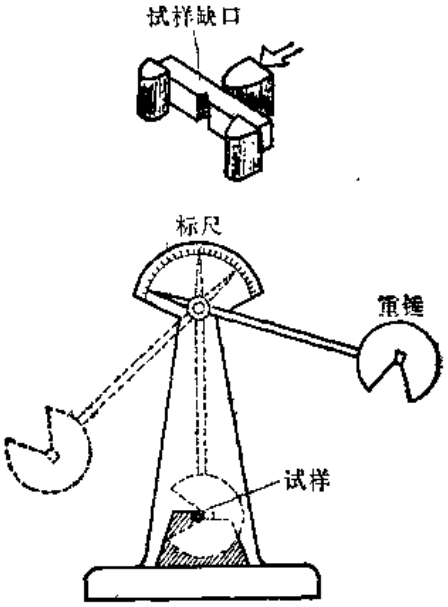


图 7-8　Charpy 冲击试验示意图

落重式冲击试验是让球状或镖状标准重物从已知高度落到板状或片状试样上，试验下落重物的冲击刚刚足以使试样产生裂痕或破坏的条件，从重物的重量和下落高度计算使试样破坏所需的能量。

在拉伸试验中，当拉伸速度足够高时，拉断试样所做的功与试样受冲击破坏时所吸收的能量相当，这就是高速拉伸试验测量材料冲击强度的依据。通常测量整个快速拉伸过程应力和应变的关系，得到应力-应变曲线，用曲线下的面积作为材料冲击强度的另一种指标

$$\sigma_{it}=\int_0^{e_b}\sigma_t de \tag{7-18}$$

式中 $e_b$ 是断裂伸长率。这时，冲击强度与拉伸强度和断裂伸长率都有关系，高速拉伸法可以分别估计出这两个因素对冲击强度的贡献，在这点上，前面两种方法是办不到的。

各种冲击试验所得结果可能很不一致，不同试验方法时常给出不同的高聚物冲击强度而且方法确定后测得的值也不是材料常数，试样的几何形状和尺寸对它影响很大，薄的试样一般比厚的试样给出较高的冲击强度。

冲击强度的单位很混乱。对于无缺口试样的冲击试验，单位为千焦/米$^2$或公斤·厘米/厘米$^2$、磅·呎/时$^2$，（1磅·呎/时$^2$=2.10千焦/米$^2$=2.14公斤·厘米/厘米$^2$）；对于带缺口试样的冲击试验，以往也曾沿用上述单位，后来则将冲击强度定义成单位缺口长度的能量（试样缺口的剩余厚度固定），单位为千焦/米或公斤·厘米/厘米、磅·呎/时（1磅·呎/时=53.34焦耳/米=5.448公斤·厘米/厘米）；而高速拉伸试验的冲击强度则定义为应力-应变曲线下的面积。

表7-6列出一些常见塑料的缺口Izod冲击强度数据。

**表7-6 一些常见塑料的缺口Izod冲击强度（24°C）（1磅·呎/时=53.34焦耳/米）**

| 塑料名称 | 冲击强度（磅·呎/时缺口） | 塑料名称 | 冲击强度（磅·呎/时缺口） |
|---|---|---|---|
| 聚苯乙烯 | 0.25—0.40 | 聚碳酸酯 | 12—18 |
| 高抗冲聚苯乙烯 | 0.50—8.00 | 聚乙烯基甲醛 | 1—20 |
| ABS塑料 | 1.0—10.0 | 酚醛塑料（通用） | 0.25—0.35 |
| 硬聚氯乙烯 | 0.4—3.0 | 酚醛塑料（布填料） | 1—3 |
| 聚氯乙烯共混物 | 3.0—20.0 | 酚醛塑料（玻纤填料） | 10—30 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 0.4—0.5 | 聚四氟乙烯 | 2.0—4.0 |
| 醋酸纤维素 | 1.0—5.6 | 尼龙612 | 1.0—4.0 |
| 硝化纤维素 | 5.0—7.0 | 尼龙11 | 1.8 |
| 乙基纤维素 | 3.5—6.0 | 聚苯醚 | 5.0 |
| 尼龙66 | 1.0—3.0 | 聚苯醚（25%玻纤） | 1.4—1.5 |
| 尼龙6 | 1.0—3.0 | 聚砜 | 1.3—5 |
| 聚甲醛 | 2—3 | 聚酯（玻纤填料） | 2—20 |
| 低密度聚乙烯 | >16 | 环氧树脂 | 0.2—5.0 |
| 高密度聚乙烯 | 0.5—20.2 | 环氧树脂（玻纤填料） | 10—30 |
| 聚丙烯 | 0.5—2 | 聚酰亚胺 | 0.9 |

*硬度* 是衡量材料表面抵抗机械压力的能力的一种指标。硬度的大小与材料的抗张强度和弹性模量有关，而硬度试验又不破坏材料、方法简便，所以有时可作为估计材料抗张强度的一种替代办法。硬度试验方法很多，加荷方式有动载法和静载法两类，前者用弹性回跳法和冲击力把钢球压入试样，后者则以一定形状的硬材料为压头，平稳地逐渐加荷将压头压入试样，通称压入法，因压头的形状不同和计算方法差异又有布氏、洛氏和邵氏等名称。

布氏硬度试验是以平稳的载荷将直径$D$一定的硬钢球压入试样表面（图7-9），保持一定时间使材料充分变形，并测量压入深度$h$，计算试样表面凹痕的表面积，以单位面积上承受的载荷（公斤/毫米$^2$）为材料的布氏硬度

$$H_B=\frac{P}{\pi Dh}=\frac{2P}{\pi D[D-(D^2-d^2)^{1/2}]} \tag{7-19}$$

式中 $d$ 为试样表面凹痕的直径。试样凹痕的深度应包括可逆和不可逆两部分

$$h=h_r+h_u \tag{7-20}$$

可逆部分在载荷移去后发生弹性回复，因而与弹性模量和泊松比有关，理论上可以得到

$$h_r=\left[\frac{3(1-\nu^2)}{4E}\right]^{2/3}\left(\frac{P^2}{R}\right)^{1/3} \tag{7-21}$$

式中 $R$ 是钢球的半径，$P$ 是载荷，$E$ 是试样的杨氏模量，$\nu$ 是泊松比。不可逆部分则与试样的塑性流动有关，难以简单表示出来。从以上分析不难看出，这样定义的硬度并不是材料常数，而与试验所用钢球的尺寸和施加的载荷的大小有关。

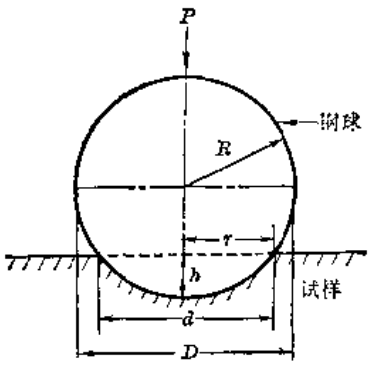


图 7-9　布氏硬度试验示意图

### 7.1.3　几类高聚物的拉伸行为

*玻璃态高聚物的拉伸*　典型的玻璃态高聚物单轴拉伸时的应力-应变曲线如图 7-10 所示。当温度很低时（$T\ll T_g$），应力随应变成正比地增加，最后应变不到 10% 就发生断裂（如曲线①所示）；当温度稍稍升高些，但仍在 $T_g$ 以下，应力-应变曲线上出现了一个转折点 $B$，称为屈服点，应力在 $B$ 点达到一个极大值，称为屈服应力。过了 $B$ 点应力反而降低，试样应变增大。但由于温度仍然较低，继续拉伸，试样便发生断裂，总的应变也没有超过 20%（如曲线②所示）；如果温度再升高到 $T_g$ 以下几十度的范围内时，拉伸的应力-应变曲线如曲线③所示，屈服点之后，试样在不增加外力或者外力增加不大的情况下能发生很大的应变（甚至可能有百分之几百）。在后一阶段，曲线又出现较明显地上升，直到最后断裂。断裂点 $C$ 的应力称为断裂应力，对应的应变称为断裂伸长率。温度升至 $T_g$ 以上，试样进入高弹态，在不大的应力下，便可以发展高弹形变，曲线不再出现屈服点，而呈现一段较长的平台，即在不明显增加应力时，应变有很大的发展，直到试样断裂前，曲线才又出现急剧地上升，如曲线④所示。

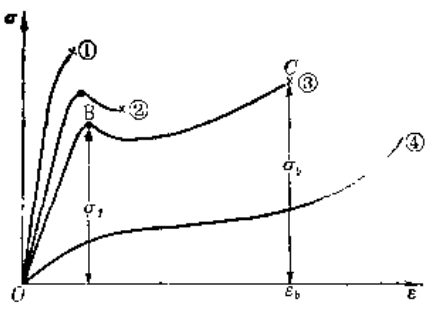


图 7-10　玻璃态高聚物在不同温度下的应力-应变曲线

由图 7-10 可以看到，玻璃态高聚物拉伸时，曲线的起始阶段是一段直线，应力与应变成正比，试样表现出虎克弹性体的行为，在这段范围内停止拉伸，移去外力，试样将立刻完全回复原状。从这段直线的斜率可以计算出试样的杨氏模量。这段线性区对应的应变一般只有百分之几，从微观的角度看，这种高模量、小变形的弹性行为是由高分子的键长键角变化引起的。在材料出现屈服之前发生的断裂称为脆性断裂（如曲线①），这种情况下，材料断裂前只发生很小的变形。而在材料屈服之后的断裂，则称为韧性断裂（如曲线②③）。材料在屈服后出现了较大的应变，如果在试样断裂前停止拉伸，除去外力，试样的大形变已无法完全回复，但是如果让试样的温度升到 $T_g$ 附近，则可发现，形变又回复

了。显然，这在本质上是一种高弹形变，而不是粘流形变。因此，屈服点以后材料的大形变的分子机理主要是高分子的链段运动，即在大外力的帮助下，玻璃态高聚物本来被冻结的链段开始运动，高分子链的伸展提供了材料的大形变。这时，由于高聚物处在玻璃态，即使外力除去后，也不能自发回复，而当温度升高到 $T_g$ 以上时，链段运动解冻，分子链蜷曲起来，因而形变回复。如果在分子链伸展后继续拉伸，则由于分子链取向排列，使材料强度进一步提高，因而需要更大的力，所以应力又出现逐渐的上升，直到发生断裂。

玻璃态高聚物的强迫高弹形变　玻璃态高聚物在大外力的作用下发生的大形变，其本质与橡胶的高弹形变一样，但表现的形式却有差别，为了与普通的高弹形变区别开来，通常称为强迫高弹形变。有人认为，外力的作用在于使位能曲线发生倾斜，使链段运动的位垒相对地降低，从而缩短了高分子链段沿外力方向运动的松弛时间，使得在玻璃态被冻结的链段能越过位垒而运动。实验证明，松弛时间 $\tau$ 与应力 $\sigma$ 之间有如下关系

$$\tau=\tau_0\exp\left(\frac{\Delta E-a\sigma}{RT}\right) \tag{7-22}$$

式中 $\Delta E$ 是活化能，$a$ 是与材料有关的常数。由上式可见，随着应力的增加，链段运动的松弛时间将缩短。当应力增大到屈服应力 $\sigma_y$ 时，链段运动的松弛时间减小至与拉伸速度相适应的数值，高聚物就可产生大形变。所以加大外力对松弛过程的影响与升高温度相似。

从式 7-22 还可以看出，温度对强迫高弹性也有很大的影响。如果温度降低，为了使链段松弛时间缩短到与拉伸速度相适应，就需要有更大的应力，即必须用更大的外力，才能使高聚物发生强迫高弹形变。但是要使强迫高弹形变能够发生，必须满足断裂应力 $\sigma_b$ 大于屈服应力 $\sigma_y$ 的条件。若温度太低，则 $\sigma_b<\sigma_y$，即在发生强迫高弹形变以前，试样已经被拉断了。因此并不是任何温度下都能发生强迫高弹形变的，而有一定的温度限制，即存在一个特征的温度 $T_b$，只要温度低于 $T_b$，玻璃态高聚物就不能发展强迫高弹形变，而必定发生脆性断裂，因而这个温度称为脆化温度。玻璃态高聚物只有处在 $T_b$ 到 $T_g$ 之间的温度范围内，才能在外力作用下实现强迫高弹形变，而强迫高弹形变又是塑料具有韧性的原因，因此 $T_b$ 是塑料使用的最低温度。在 $T_b$ 以下，塑料显得很脆，像无机玻璃一样，一敲就碎，失去了实际应用价值。

既然强迫高弹形变过程和断裂过程都是松弛过程，时间因素的影响自然是很大的，因而作用力的速度也直接影响着强迫高弹形变的发生和发展。对于相同的外力来说，拉伸速度过快，强迫高弹形变来不及发生，或者强迫高弹形变得不到充分的发展，试样要发生脆性断裂；而拉伸速度过慢，则线型玻璃态高聚物要发生一部分粘性流动；只有在适当的拉伸速度下，玻璃态高聚物的强迫高弹性才能充分地表现出来。

以上讨论了温度、外力的大小和作用速度等外部因素对强迫高弹性的影响，然而强迫高弹性主要是由高聚物的结构决定的。强迫高弹性的必要条件是高聚物要具有可运动的链段，通过链段运动使链的构象改变才能表现出高弹形变，但强迫高弹性又不同于普通的高弹性，高弹性要求分子具有柔性链结构，而强迫高弹性则要求分子链不能太柔软，因为柔性很大的链在冷却成玻璃态时，分子之间堆砌得很紧密，在玻璃态时链段运动很困难，要使链段运动需要很大的外力，甚至超过材料的强度，所以说链柔性很好的高聚物在玻璃态是脆性的，$T_b$ 与 $T_g$ 很接近。如果高分子链刚性较大，则冷却时堆砌松散，分子间的相互

作用力较小，链段活动余地较大，这种高聚物在玻璃态具有强迫高弹性而不脆，它的脆点较低，$T_b$ 与 $T_g$ 的间隔较大。但是如果高分子链的刚性太大，虽然链堆砌也较松散，但链段不能运动，不出现强迫高弹性，材料仍是脆性的。此外，高聚物的分子量也有影响，分子量较小的高聚物在玻璃态时堆砌也较紧密，使高聚物呈现脆性，$T_b$ 与 $T_g$ 很接近，只有分子量增大到一定程度后，$T_b$ 与 $T_g$ 才拉开。

结晶高聚物的拉伸　典型的结晶高聚物在单向拉伸时，应力-应变曲线如图 7-11 所示。它比玻璃态高聚物的拉伸曲线具有更明显的转折，整个曲线可分为三段。第一段应力随应变线性地增加，试样被均匀地拉长，伸长率可达百分之几到十几，到 $Y$ 点后，试样的截面突然变得不均匀，出现一个或几个“细颈”，由此开始进入第二阶段。在第二阶段，细颈与非细颈部分的截面积分别维持不变，而细颈部分不断扩展，非细颈部分逐渐缩短，直至整个试样完全变细为止。第二阶段的应力-应变曲线表现为应力几乎不变，而应变不断增加。第二阶段总的应变随高聚物而不同，支链的聚乙烯、聚酯、聚酰胺之类可达 500%，而线型聚乙烯甚至可达 1000%。接着，第三阶段是成颈后的试样重新被均匀拉伸，应力又随应变的增加而增大直到断裂点。结晶高聚物拉伸曲线上的转折点是与细颈的突然出现，以及最后发展到整个试样而突然终止相关的。

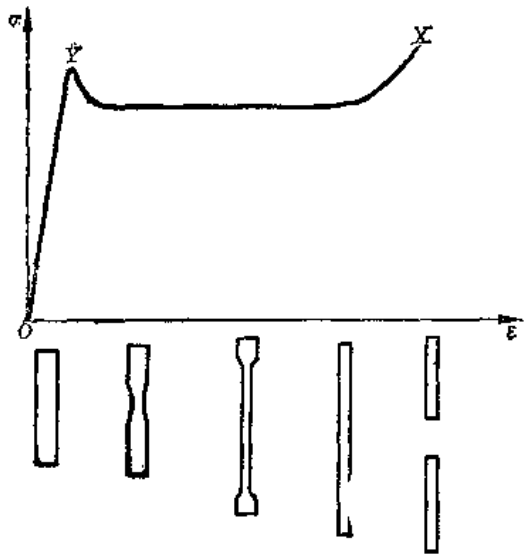


图 7-11　结晶高聚物拉伸过程应力-应变曲线及试样外形变化示意图

在单向拉伸过程中分子排列产生很大的变化，尤其是接近屈服点或超过屈服点时，分子都在与拉伸方向相平行的方向上开始取向。在结晶高聚物中微晶也进行重排，甚至某些晶体可能破裂成较小的单位，然后在取向的情况下再结晶。拉伸后的材料在熔点以下不易回复到原先未取向的状态，然而只要加热到熔点附近，还是能回缩到未拉伸状态的，因而这种结晶高聚物的大形变，就本质上说也是高弹性的，只是形变被新产生的结晶所冻结而已。

从以上讨论可以看出，结晶高聚物的拉伸与玻璃态高聚物的拉伸情况有许多相似之处。现象上，两种拉伸过程都经历弹性变形、屈服（“成颈”）、发展大形变、以及“应变硬化”等阶段，拉伸的后阶段材料都呈现强烈的各向异性，断裂前的大形变在室温时都不能自发回复，而加热后却都能回复原状，因而本质上两种拉伸过程造成的大形变都是高弹形变。通常把它们统称为“冷拉”。另一方面，两种拉伸过程又是有差别的。它们可被冷拉的温度范围不同，玻璃态高聚物的冷拉温度区间是 $T_b$ 至 $T_g$，而结晶高聚物却在 $T_g$ 至 $T_m$ 间被冷拉。更主要的和本质的差别在于晶态高聚物的拉伸过程伴随着比玻璃态高聚物拉伸过程复杂得多的分子聚集态结构的变化，后者只发生分子链的取向，不发生相变，而前者还包含有结晶的破坏，取向和再结晶等过程。

硬弹性材料的拉伸[6]　于 60 年代中期发现聚丙烯和聚甲醛等易结晶的高聚物熔体，在较高的拉伸应力场中结晶时，可以得到具有很高弹性的纤维或薄膜材料，其弹性模量比一

般橡胶高得多，因而称为硬弹性材料(hard elastic materials)。这类材料在拉伸时表现出特有的应力应变行为，图 7-12 是由聚丙烯熔纺时快速牵伸得到的纤维的应力应变曲线。拉伸初始，应力随应变的增加急剧上升，使这类材料具有接近于一般结晶聚合物的高起始模量。到形变百分之几时，发生了不太典型的屈服，应力应变曲线发生明显转折。然而，与上面讨论过的一般结晶高聚物的拉伸行为不同，这类材料拉伸时不出现成颈现象，因而继续拉伸时，应力会继续以较缓慢的速度上升，而且，到达一定形变量后，移去载荷时形变可以自发回复，虽然在拉伸曲线与回复曲线之间形成较大的滞后圈，但弹性回复率有时可高达 98%。

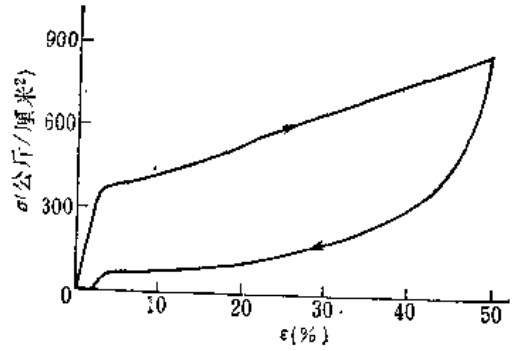
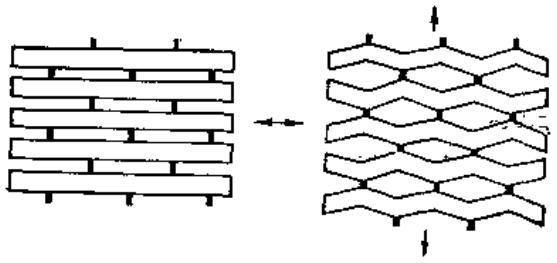


图 7-12　硬弹性聚丙烯的典型硬弹性行为

关于硬弹性材料的特殊的力学行为，已提出了许多模型解释。由于硬弹性起先是在结晶高聚物上发现的，并从硬弹聚丙烯的形态学研究中发现大量与应力方向相垂直的片晶结构的存在，因此人们很自然地把硬弹性与片晶结构关联起来，据此，E. S. Clark 提出了一种非常直观的、但是较为粗糙的能弹性机理。简单地说，这种模型把硬弹性的来源归诸于晶片的弹性弯曲。图 7-13 是这一模型的示意图。由于在片晶之间存在由系带分子构成的联结点，使硬弹材料在受到张力时，内部晶片将发生弯曲和剪切弹性变形，晶片间被拉开，形成网格状的结构，因而可以发生较大的形变，而且形变愈大，应力愈高，外力消失后，靠晶片的弹性回复，网格重新闭合，形变可大部分回复。


图 7-13　Clark 的能弹性模型

随着研究的进一步深入，除了继续在聚乙烯、尼龙等许多结晶高聚物中发现硬弹性之外，还发现了某些非晶聚合物，如高抗冲聚苯乙烯（HIPS），当发生大量裂纹时也表现出硬弹性行为（见图 7-14）。这一事实是晶片弯曲模型难以说明的。比较了这些硬弹性材料的微观结构形态的观察结果发现，它们都具有类似的板块-微纤复合结构（bulk-micro-

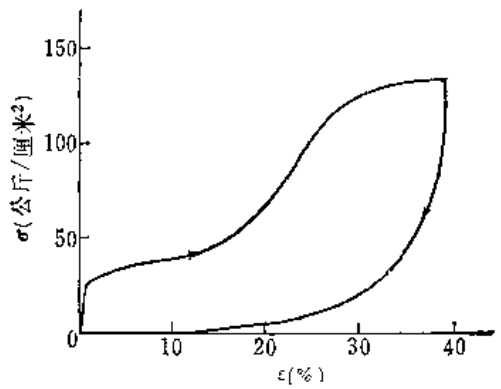
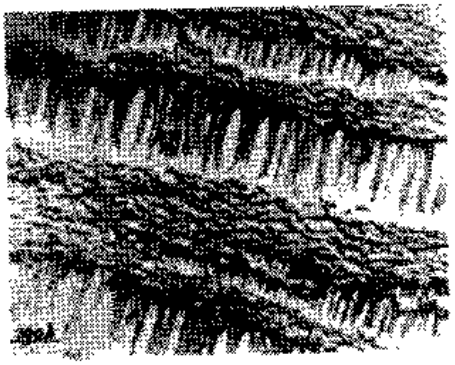


图 7-14　高抗冲聚苯乙烯的硬弹性行为


图 7-15　硬弹聚丙烯的电镜照片

fibril composite structure)。图 7-15 是硬弹聚丙烯的电镜照片，可以看到，在晶片之间存在大量以空洞相间的微纤，形成高的孔隙率。非晶材料发生裂纹时，裂纹体内也是由高度取向的分子链束构成的微纤和空洞组成的。因此，研究的焦点从晶格移到微纤上，逐渐形成了与这些微纤联系在一起的硬弹性的表面能机理，认为硬弹性主要由形成微纤的表面能改变所贡献。当将拉伸状态下的硬弹性材料浸入各种非溶胀性的液体时，微纤的环境发生了变化，表面能改变，硬弹性材料的应力会降低，降低的程度与所用液体的表面张力和粘度有关。而且这一过程是可逆的，当液体挥发后，硬弹性材料的应力又回复到原来的水平。这些实验事实有力地支持了硬弹性的表面能机理。

**应变诱发塑料-橡胶转变**[7] 这是某些嵌段共聚物及其与相应均聚物组成的共混物所表现出来的一种特有的应变软化现象。以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SBS) 为例，当其中的塑料相和橡胶相的组成比接近 1:1 时，材料室温下像塑料，其拉伸行为起先与一般塑料的冷拉现象相似。在应变约 5% 处发生屈服成颈，随后细颈逐渐发展，应力几乎不变而应变不断增加，直到细颈发展完成，此时应变约 200% (见图 7-16)，进一步拉伸，细颈被均匀拉细，应力可进一步升高，最大应变可高达 500%，甚至更高。可是如果移去外力，这种大形变却能迅速基本回复，而不像一般塑料强迫高弹性需要加热到 $T_g$ 或 $T_m$ 附近才回复。而且，如果接着进行第二次拉伸，则开始发生大形变所需要的外力比第一次拉伸要小得多，试样也不再发生屈服和成颈过程，而与一般交联橡胶的拉伸过程相

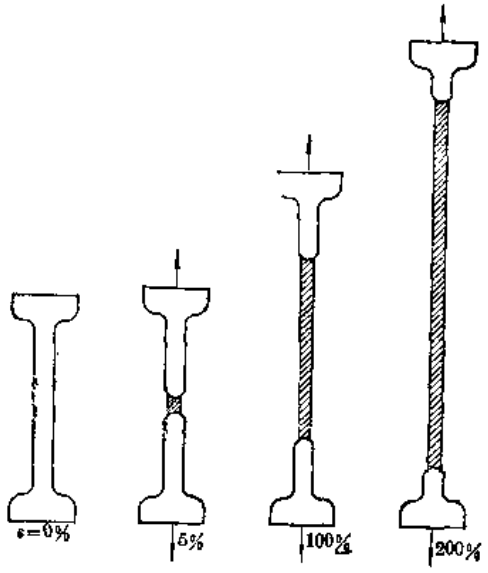



图 7-16 SBS 嵌段共聚物 (S:B≃1:1) 拉伸试样示意图

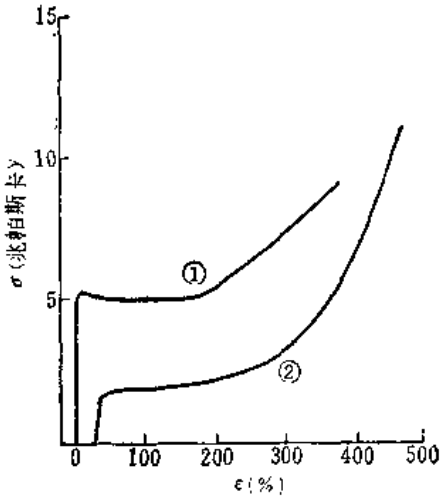



图 7-17 SBS 嵌段共聚物 (S:B≃1:1) 的拉伸行为
①——第一次拉伸；　②——第二次拉伸

似，材料呈现高弹性。图 7-17 是这种试样拉伸的应力应变曲线。两次拉伸的应力应变曲线确实分别为十分典型的塑料冷拉和橡胶的拉伸曲线。从以上现象可以判断，在第一次拉伸超过屈服点后，试样从塑料逐渐转变成橡胶，因而这种现象被称为应变诱发塑料-橡胶转变 (strain-induced plastics-to-rubber transition)。更为奇特的是经拉伸变为橡胶的试样，如果在室温下放置较长的时间，又能恢复拉伸前的塑料性质。温度低些，这种复原过程进行得慢些；温度升高可加快复原进程。例如上述 SBS 试样，在 60° 至 80℃ 下，只需

十分钟至半小时便可完全恢复在室温下的塑料性质，而室温放置则需要一天至数日才能复原。

电镜的研究揭示了上述拉伸和复原过程的本质。图 7-18 是 SBS 在拉伸前、拉伸至不同阶段以及复原后的电镜照片。拉伸前的照片表明，试样在亚微观上具有无规取向的交替层状结构，其中塑料相和橡胶相都成连续相。连续塑料相的存在，使材料在室温下呈现塑料性质。第一次拉伸至 $\varepsilon=80\%$ 的试样的电镜照片上，塑料相发生歪斜、弯折，并有部分已被撕碎，拉伸至 $\varepsilon=500\%$ 时，塑料相已完全被撕碎成分散在橡胶连续相中的微区。橡胶

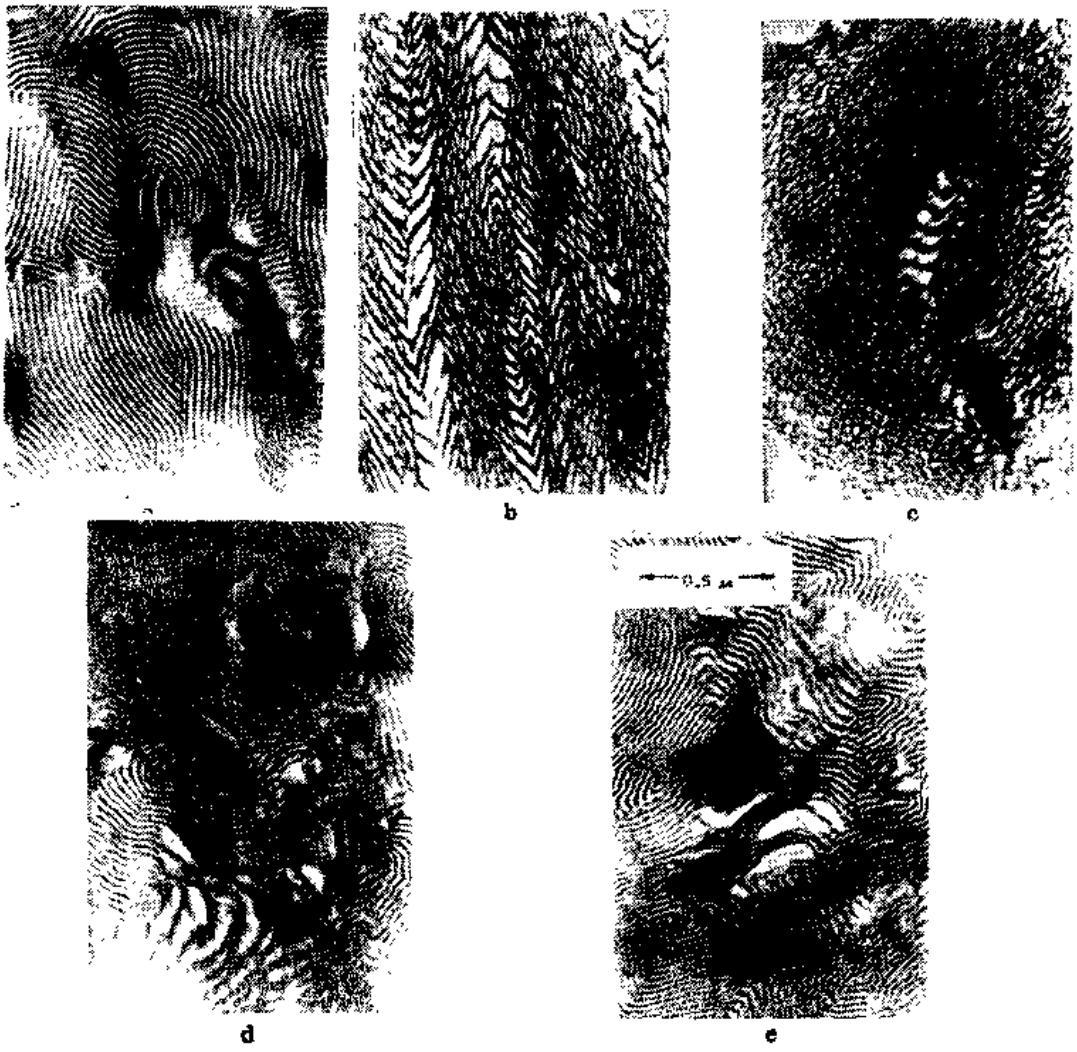



图 7-18　SBS 薄膜试样超薄切片的电镜照片。$OsO_4$ 染色，黑色部分是聚丁二烯橡胶相，白色部分是聚苯乙烯塑料相。

a——拉伸前；b——$\varepsilon=80\%$；c——$\varepsilon=500\%$；d——拉伸至 $\varepsilon=600\%$ 回复后室温放置数日；e——拉伸至 600% 回复后 100℃ 加热2小时

相成为唯一的连续相使材料呈现高弹性，因而拉伸试样在外力撤去后变形能迅速回复。塑料分散相微区则起物理交联作用，阻止永久变形的发生。另外两张照片是拉伸至 $\varepsilon=600\%$ 的试样，释荷并分别在室温下放置数日和在 100℃ 下加热 2 小时后的形态，塑料连续相的重建已基本完成，交替层状结构又清晰可见，使材料重新表现出塑料性质。

### 7.1.4 高聚物的屈服

仔细观察拉伸过程中高聚物试样的变化不难发现，脆性高聚物在断裂前，试样并没有明显的变化，断裂面一般与拉伸方向相垂直（图 7-19 *a*），断裂面也很光洁；而韧性高聚物拉伸至屈服点时，常可看到试样上出现与拉伸方向成大约 45° 角倾斜的剪切滑移变形带（图 7-19 *b*），或者在材料内部形成与拉伸方向倾斜一定角度的“剪切带”（用双折射或二色性实验可以看到，如图 7-20）。下面我们从应力分析入手来说明这种现象。

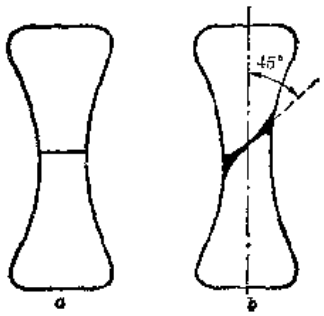



图 7-19

a——拉伸脆性断裂试样；
b——韧性材料拉伸屈服时的试样

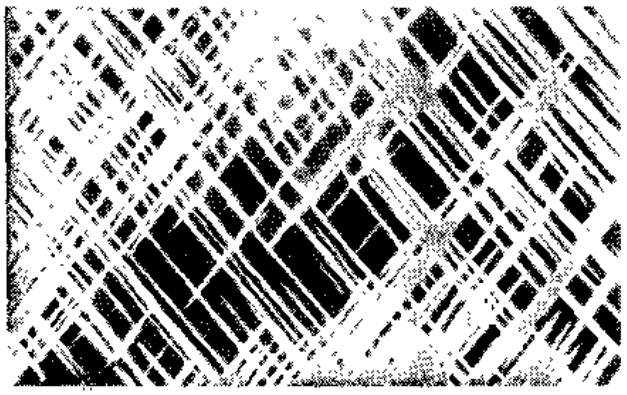


图 7-20 聚对苯二甲酸乙二酯的剪切带

高聚物单轴拉伸的应力分析 考虑一横截面积为 $A_0$ 的试样，受到轴向拉力 $F$ 的作用（图 7-21），这时，横截面上的应力 $\sigma_0=F/A_0$。如果在试样上任意取一倾斜的截面，设其与横截面的夹角为 $\alpha$，则其面积 $A_\alpha=A_0/\cos\alpha$，作用在 $A_\alpha$ 上的拉力 $F$ 可以分解为沿平面法线方向和沿平面切线方向的两个分力，这两个分力互相垂直，分别记为 $F_n$ 和 $F_s$，显

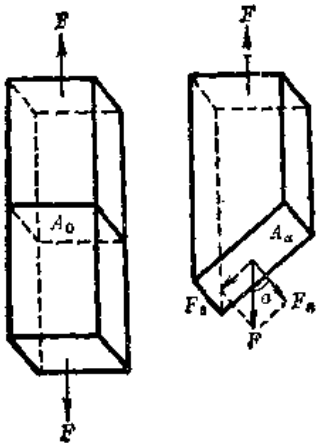



图 7-21 单轴拉伸应力分析示意图

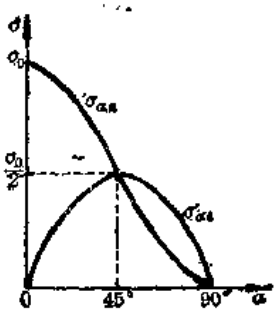



图 7-22 任意截面上的正应力和法应力与截面倾角的关系曲线

然，$F_n=F\cos\alpha$，$F_s=F\sin\alpha$。因此，这个斜截面上的法应力 $\sigma_{\alpha,n}$ 和切应力 $\sigma_{\alpha,s}$ 分别为

$$\sigma_{\alpha,n}=\frac{F_n}{A_\alpha}=\sigma_0\cos^2\alpha \tag{7-23}$$

$$\sigma_{\alpha s}=\frac{F_s}{A_\alpha}=\frac{\sigma_0 \sin 2\alpha}{2} \tag{7-24}$$

即试样受到拉力时，试样内部任意截面上的法应力和切应力只与试样的正应力 $\sigma_0$ 和截面的倾角 $\alpha$ 有关，拉力一旦选定，$\sigma_{\alpha n}$ 和 $\sigma_{\alpha s}$ 只随截面的倾角而变化。

当 $\alpha=0°$ 时，则 $\sigma_{\alpha n}=\sigma_0$，$\sigma_{\alpha s}=0$；当 $\alpha=45°$ 时，则 $\sigma_{\alpha n}=\sigma_0/2$，$\sigma_{\alpha s}=\sigma_0/2$；当 $\alpha=90°$ 时，则 $\sigma_{\alpha n}=0$，$\sigma_{\alpha s}=0$。以 $\sigma_{\alpha s}$ 和 $\sigma_{\alpha s}$ 对 $\alpha$ 作图，可以得到如图 7-22 的曲线。就切应力而言，当截面倾角等于 45° 时，达到了最大值。法向应力则以横截面上为最大。

对于倾角为 $\beta=\alpha+\pi/2$ 的另一截面（见图 7-23），运用式 (7-23) 和 (7-24) 同样可以有

$$\sigma_{\beta n}=\sigma_0 \cos^2\beta=\sigma_0 \sin^2\alpha \tag{7-25}$$

$$\sigma_{\beta s}=\frac{\sigma_0 \sin 2\beta}{2}=-\frac{\sigma_0 \sin 2\alpha}{2} \tag{7-26}$$

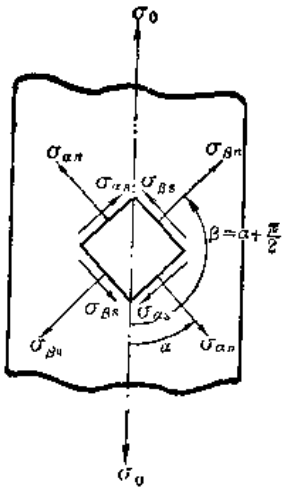



图 7-23　拉伸应力引起交叉的剪切应力示意图

由式 (7-23) 和 (7-25) 可得

$$\sigma_{\alpha n}+\sigma_{\beta n}=\sigma_0 \tag{7-27}$$

即两个互相垂直的斜截面上的法向应力之和是一定值，等于正应力。而由式 (7-24) 和式 (7-26) 可得

$$\sigma_{\alpha s}=-\sigma_{\beta s} \tag{7-28}$$

即两个互相垂直的斜截面上的剪应力的数值相等，方向相反，它们是不能单独存在的，总是同时出现，这种性质称为切应力双生互等定律。

根据上述拉伸试样应力分析的结果，我们就不难理解高聚物拉伸时的种种现象了。

不同高聚物有不同的反抗拉伸应力和剪切应力破坏的能力。一般来说，韧性材料拉伸时，斜截面上的最大切应力首先达到材料的剪切强度，因此试样上首先出现与拉伸方向成 45° 角的剪切滑移变形带（或互相交叉的剪切带），相当于材料屈服，进一步拉伸时，变形带中由于分子链高度取向强度提高，暂时不再发生进一步变形，而变形带的边缘则进一步发生剪切变形，同时倾角为 135° 的斜截面上也要发生剪切滑移变形，因面试样逐渐生成对称的细颈（图 7-24），直至细颈扩展到整个试样为止。对于脆性材料，情况则不同，在最大切应力达到剪切强度之前，正应力已超过材料的拉伸强度，因此试样来不及发生屈服就断裂了。最大法向应力发生在横截面上，所以发生这种脆性断裂时，试样的断面与拉伸方向相垂直。一般脆性材料有较高的压缩强度，所以在受到单向压缩时，材料通常沿 45° 方向发生破裂。




图 7-24　屈服试样的剪切变形带和细颈

实际上，实验观察很少得到恰好在 45° 角方向上的剪切滑移带，倾斜角 $(90°-\alpha)$ 一般都大于 45°，有时甚至接近 60° 角。其原因可能有二：第一，理论推导中假定材料拉伸时体积不变，事实上大部分塑料的泊松比都小于 0.5，拉伸时体积增加，使剪切带的角度变大；第二，在拉伸时，所产生的剪切带的角度，于外力撤去后试样回缩，使剪切带的角度增大。

*真应力-应变曲线及其屈服判据* 在前面关于高聚物拉伸过程的讨论中，应力均指习用应力（或表观应力），因而全部拉伸应力-应变曲线实际上是荷重-伸长曲线。然而随着变形的加大，试样截面积有了较大的变化，试样的真应力与习用应力便出现较大的差别。下面我们来看看拉伸过程的真应力-应变曲线，这时材料的成颈和冷拉判据又是什么呢？

假定试样变形时体积不变，即 $A_0l_0=Al$，并定义伸长比 $\lambda=l/l_0=1+\varepsilon$，则实际受力的截面积为

$$A=\frac{A_0l_0}{l}=\frac{A_0}{1+\varepsilon} \tag{7-29}$$

真应力 $\sigma'$ 为

$$\sigma'=\frac{F}{A}=(1+\varepsilon)\sigma \tag{7-30}$$

这样我们便可以从通常的荷重-伸长曲线或习用应力-应变曲线，按式（7-30）换算，作出真应力-应变曲线。图 7-25 是一种延性材料的习用应力-应变曲线和相应的真应力-应变曲线。可以看到，由于拉伸时，试样的起始面积总是最大的，$A_0>A$，因而 $\sigma'>\sigma$。在 $\sigma$ 对 $\varepsilon$ 曲线上，当 $\sigma$ 达到极大值时，试样的均匀伸长终止，开始成颈，并使习用应力下降，最后试样在细颈的最狭窄部位断裂。而在 $\sigma'$ 对 $\varepsilon$ 曲线上，$\sigma'$ 却可能随 $\varepsilon$ 增加单调地升高，试样成颈时，$\sigma'$ 并不一定出现极大值。为了在真应力-应变曲线上找到屈服点，必须找出屈服条件与真应力的关系。

根据原来对屈服点的定义，我们有 $d\sigma/d\varepsilon=0$，而由式（7-30），$\sigma=\sigma'/(1+\varepsilon)$，故

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon}=\frac{1}{(1+\varepsilon)^2}\left[(1+\varepsilon)\frac{d\sigma'}{d\varepsilon}-\sigma'\right]=0 \tag{7-31}$$

故得

$$\frac{d\sigma'}{d\varepsilon}=\frac{\sigma'}{1+\varepsilon}=\frac{\sigma'}{\lambda} \tag{7-32}$$

或者

$$\frac{d\sigma'}{d\varepsilon}=\frac{d\sigma'}{d\lambda}=\frac{\sigma'}{\lambda} \tag{7-33}$$

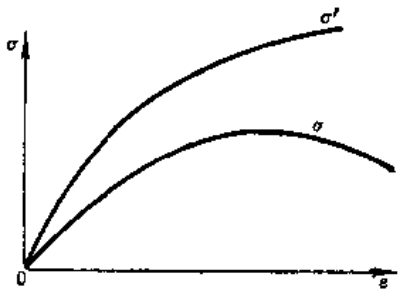



图 7-25 习用应力-应变曲线与真应力-应变曲线

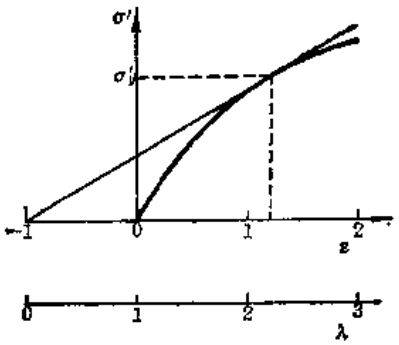



图 7-26 Considère 作图法

根据式（7-32）或（7-33），在真应力-应变曲线图上从横坐标上 $\varepsilon=-1$ 或 $\lambda=0$ 点向 $\sigma'$ 对 $\varepsilon$ 曲线作切线（见图 7-26），切点便是屈服点，对应的真应力就是屈服应力 $\sigma'_y$。这种作图法称为 Considère 作图法。它对根据真应力-应变曲线判断高聚物在拉伸时成颈和冷拉十分有用。

高聚物的真应力-应变曲线可归纳为三种类型，第一种类型如图 7-27 所示，可以看出，由 $\lambda=0$ 点不可能向 $\sigma'$ 对 $\lambda$ 曲线作切线，$d\sigma'/d\lambda$ 总是大于 $\sigma'/\lambda$。因此，这种高聚物拉伸时，随负荷增大而均匀伸长，但不能成颈。第二种类型如图 7-26 所示，由 $\lambda=0$ 点

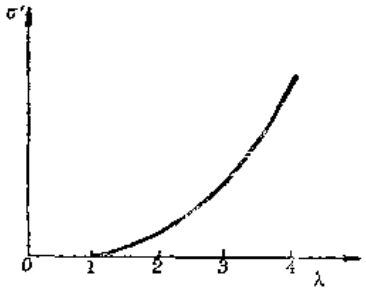



图 7-27　不成颈高聚物的 $\sigma'$ 对 $\lambda$ 曲线

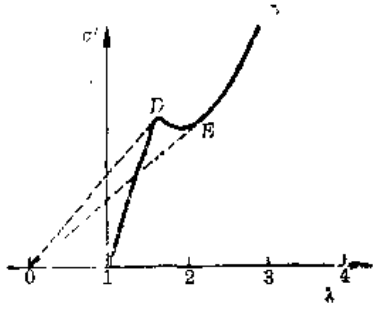



图 7-28　冷拉高聚物的 $\sigma'$ 对 $\lambda$ 曲线

可以向 $\sigma'$ 对 $\lambda$ 曲线引一条切线，即曲线上有一个点满足 $d\sigma'/d\lambda=\sigma'/\lambda$，此点即屈服点，高聚物均匀伸长到这点成颈，随后细颈逐渐变细负荷下降，直至断裂。第三种类型如图 7-28 所示，由 $\lambda=0$ 点可向曲线引两条切线，即曲线上有两个点满足 $d\sigma'/d\lambda=\sigma'/\lambda$。$D$ 点即屈服点，$\sigma=\sigma'/\lambda$ 在 $D$ 处达到极大值。进一步拉伸时，$\sigma'/\lambda$ 沿曲线下降，直至 $E$ 点，之后张力稳定在 $OE$ 切线的斜率代表的数值上，试样被冷拉，最后，进一步拉伸则沿曲线的陡峭部分发展，直到断裂。这是又成颈又冷拉的高聚物的 $\sigma'$ 对 $\lambda$ 曲线。

### 7.1.5　高聚物的破坏和理论强度

高聚物的理论强度　从分子结构的角度来看，高聚物之所以具有抵抗外力破坏的能力，主要靠分子内的化学键合力和分子间的范德华力和氢键。撇去其他各种复杂的影响因素，我们可以由微观角度计算出高聚物的理论强度，这种考虑方法是很有意义的，因为把理论计算得到的结果与实际高聚物的强度相比较，我们就可以了解它们之间的差距，这个差距将指引和推动人们进行提高高聚物的实际强度的研究和探索。

为了简化问题，我们可以把高聚物断裂的微观过程归结为如下三种（见图 7-29）。

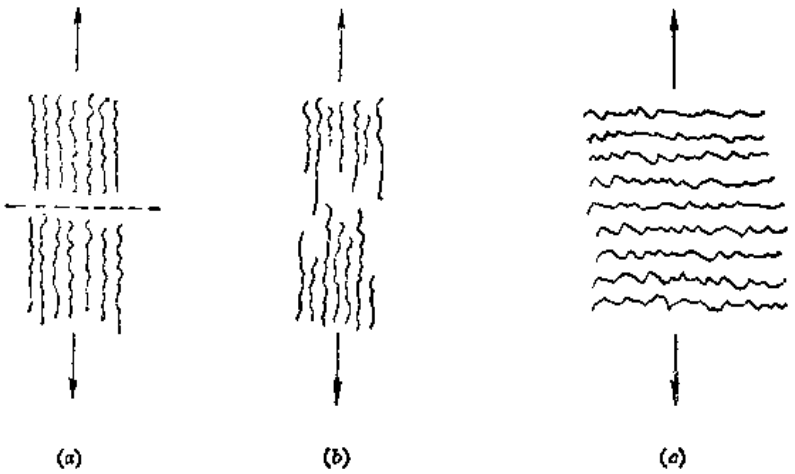



图 7-29　高聚物断裂微观过程的三种模型示意图

a—化学键破坏；b—分子间滑脱；c—范德华力或氢键破坏

如果高分子链的排列方向是平行于受力方向的，则断裂时可能是化学键的断裂或分子间的滑脱；如果高分子链的排列方向是垂直于受力方向的，则断裂时可能是范德华力或氢

键的破坏。我们先从理论上来分析一下以上三种情况的拉伸强度（或断裂强度）。

如果是第一种情况，高聚物的断裂必须破坏所有的链。先计算破坏一根化学键所需要的力。较严格地计算化学键的强度应从共价键的位能曲线出发进行计算。为了简单起见，下面只从键能数据出发进行粗略估算。大多数高聚物主链共价键的键能一般约为 350 千焦耳/摩尔，或 $5.8\times10^{-19}$ 尔格/键。在这里，键能 $E$ 可看作是将成键的原子从平衡位置移开一段距离 $d$，克服其相互吸引力 $f$ 所需要作的功。对共价键来说，$d$ 不超过 0.15 纳米，超过了 0.15 纳米共价键就要遭到破坏。因此可根据 $E=fd$ 算出破坏一根这样的共价键所需要的力 $f$

$$f=\frac{E}{d}=\frac{5.8\times10^{-19}}{1.5\times10^{-10}}=3.9\times10^{-9}\text{ 牛顿/键}$$

根据聚乙烯晶胞数据推算，每根高分子链的截面积约为 0.2 纳米$^2$ 每平方米的截面上将有 $5\times10^{18}$ 根高分子链。因此理想的拉伸强度为

$$\sigma=3.9\times10^{-9}\times5\times10^{18}=2\times10^{10}\text{ 牛顿/米}^2\approx2\times10^5\text{公斤/厘米}^2$$

实际上，即使高度取向的结晶高聚物，它的拉张强度也要比这个理想值小几十倍。这是因为没有一个试样的结构能使它在受力时，所有链在同一截面上同时被拉断。

如果是第二种情况，分子间滑脱的断裂必须使分子间的氢键或范德华力全部破坏。分子间有氢键的高聚物，像聚乙烯醇、纤维素和聚酰胺等，它们每 0.5 纳米链段的摩尔内聚能如果以 20 千焦耳/摩尔计算，并假定高分子链总长为 100 纳米，则总的摩尔内聚能约为 4000 千焦耳/摩尔，比共价键的键能大 10 倍以上。即使分子间没有氢键，只有范德华力，像聚乙烯、聚丁二烯等，每 0.5 纳米链段的摩尔内聚能以 5 千焦耳/摩尔计算，假定高分子链长为 100 纳米，总的摩尔内聚能为 1000 千焦耳/摩尔，也比共价键的键能大好几倍，所以断裂完全是由分子间滑脱是不可能的。

如果是第三种情况，分子是垂直于受力方向排列的，断裂时是部分氢键或范德华力的破坏。氢键的解离能以 20 千焦耳/摩尔计算，作用范围约为 0.3 纳米，范德华键的解离能以 8 千焦耳/摩尔计算，作用范围为 0.4 纳米，则拉断一个氢键和范德华键所需要的力分别约为 $1\times10^{-10}$ 牛顿和 $3\times10^{-11}$ 牛顿。如果假定每 0.25 纳米$^2$ 上有一个氢键或范德华键，便可以估算出拉伸强度分别为 400 兆帕斯卡(约 4000 公斤/厘米$^2$)和 120 兆帕斯卡（约 1200 公斤/厘米$^2$）。这个数值与实际测得的高度取向纤维的强度同数量级。

根据以上分析估算结果可以得出结论：实际高聚物的取向情况是不好的，即使是高度取向的试样，也达不到上述那种理想的结构，因为实际高分子链的长度是有限的，同时分子链也总会或多或少地存在着未取向的部分，因此正常断裂时，首先将发生在未取向部分的氢键或范德华力的破坏，随后应力集中到取向的主链上，尽管共价键的强度比分子间作用力大 10—20 倍，但是由于直接承受外力的取向主链数目少，最终还是要被拉断的。

另一方面，理论强度与实际强度之间的巨大差距说明，提高高聚物实际强度的潜力是很大的。要知道，如果材料的强度提高十倍，就可以把机械零件的重量降低到 1/20 至 1/30 或者更多，这对工程技术，特别是尖端技术上是有巨大意义的，因此，设法使材料尽可能接近其理论强度的探索是非常吸引人的。为此，首先要弄清楚造成实际强度与理论强度之间的巨大差距的原因。

### 7.1.6 影响高聚物实际强度的因素

影响高聚物实际强度的因素很多，总的来说可以分为两类：一类是与材料本身有关的，包括高分子的化学结构、分子量及其分布、支化和交联、结晶与取向、增塑剂、共混、填料、应力集中物等；另一类是与外界条件有关的，包括温度湿度、光照、氧化老化、作用力的速度等。下面分别加以讨论。

1．高分子本身结构的影响

前面已经分析过高分子具有强度在于主链的化学键力和分子之间的作用力，所以增加高分子的极性或产生氢键可使强度提高，例如低压聚乙烯的拉伸强度只有 15—16 兆帕斯卡，聚氯乙烯因有极性基团，拉伸强度为 50 兆帕斯卡，尼龙 610 有氢键，拉伸强度为 60 兆帕斯卡。极性基团或氢键的密度愈大，则强度愈高，所以尼龙 66的拉伸强度比尼龙 610 还大，达 80 兆帕斯卡。如果极性基团过密或取代基团过大，阻碍着链段的运动，不能实现强迫高弹形变，表现为脆性断裂，因此拉伸强度虽然大了，但材料变脆。

主链含有芳杂环的高聚物，其强度和模量都比脂肪族主链的高，因此新型的工程塑料大都是主链含芳杂环的。例如芳香尼龙的强度和模量比普通尼龙高，聚苯醚比脂肪族聚醚高，双酚 A 聚碳酸酯比脂肪族的聚碳酸酯高。引入芳杂环侧基时强度和模量也要提高，例如聚苯乙烯的强度和模量比聚乙烯的高.

分子链支化程度增加，使分子之间的距离增加，分子间的作用力减小，因而高聚物的拉伸强度会降低，但冲击强度会提高，例如高压聚乙烯的拉伸强度比低压聚乙烯的低，而冲击强度反而比低压聚乙烯高。

适度的交联可以有效地增加分子链间的联系，使分子链不易发生相对滑移。随着交联度的增加，往往不易发生大的形变，强度增高。例如聚乙烯交联后，拉伸强度可以提高一倍，冲击强度可以提高 3—4 倍。但是交联过程中往往会使高聚物结晶度下降，取向困难，因而过分的交联并不总是有利的。

分子量对拉伸强度和冲击强度的影响也有一些差别。分子量低时，拉伸强度和冲击强度都低，随着分子量的增大，拉伸强度和冲击强度都会提高。但是当分子量超过一定的数值以后，拉伸强度的变化就不大了，而冲击强度则继续增大。人们制取超高分子量聚乙烯（$M=5\times10^5$—$4\times10^6$）的目的之一就是为了提高它的冲击性能。它的冲击强度比普通低压聚乙烯提高三倍多，在 − 40℃ 时甚至可提高 18 倍之多。

2．结晶和取向的影响

结晶度增加，对提高拉伸强度、弯曲强度和弹性模量有好处。例如在聚丙烯中无规结

**表 7-7 无规结构含量对聚丙烯性能的影响**（1 公斤/厘米$^2$ = 9.807 × 10$^4$ 帕斯卡）

| 无规结构的含量（%） | 拉伸强度（公斤/厘米$^2$） | 弯曲强度（公斤/厘米$^2$） |
|---|---|---|
| 2.0 | 345 | 565 |
| 2.5 | 340 | 460 |
| 3.3 | — | 450 |
| 3.5 | 325 | 450 |
| 6.4 | 290 | 410 |
| 11.8 | — | 400 |

构的含量增加，使聚丙烯的结晶度降低，则拉伸强度和弯曲强度都下降（见表7-7）。然而，如果结晶度太高，则要导致冲击强度和断裂伸长率的降低，高聚物材料就要变脆，反而没有好处。

对结晶高聚物的冲击强度影响更大的是高聚物的球晶结构。如果在缓慢的冷却和退火过程中生成了大球晶的话，那么高聚物的冲击强度就要显著下降，因此有些结晶性高聚物在成型过程中加入成核剂，使它生成微晶而不生成球晶，以提高高聚物的冲击强度。所以在原料选定以后，成型加工的温度和后处理的条件，对结晶高聚物的机械性能有很大影响。

取向可以使材料的强度提高几倍甚至几十倍。这在合成纤维工业中是提高纤维强度的一个必不可少的措施。对于薄膜和板材也可以利用取向来提高其强度。因为取向后高分子链顺着外力的方向平行地排列了起来，使断裂时，破坏主价键的比例大大增加，而主价键的强度比范德华力的强度高20倍左右。另外取向后可以阻碍裂缝向纵深发展，这一点我们可以举橡皮的例子来说明：如果先在橡皮上切一个口子，再进行拉伸，那么拉不了多长，切口就向纵深很快扩展，费不了多大的力气就能把它拉断，但如果先把橡皮拉得很长，使其中的分子链取向，再用刀子划一刀，此时切口顺拉力方向扩大，而并不向纵深扩展。这时要拉断它就得用比较大的力气。

3. *应力集中物的影响*

如果材料存在缺陷，受力时材料内部的应力平均分布状态将发生变化，使缺陷附近局部范围内的应力急剧地增加，远远超过应力平均值。这种现象称为应力集中，缺陷就是应力集中物，包括裂缝、空隙、缺口、银纹和杂质等，它们会成为材料破坏的薄弱环节，严重地降低材料的强度，是造成高聚物实际强度与理论强度之间巨大差别的主要原因之一。

各种缺陷在高聚物的加工成型过程中是相当普遍存在的，例如在加工时，由于混炼不匀、塑化不足造成的微小气泡和接痕，生产过程中也常会混进一些杂质，更难以避免的是在成型过程中，由于制件表里冷却速度不同，表面物料接触温度较低的模壁，迅速冷却固化成一层硬壳，而制件内部的物料，却还处在熔融状态，随着它的冷却收缩，便使制件内部产生内应力，进而形成细小的银纹，甚至于裂缝，在制件的表皮上将出现龟裂。上述各类缺陷，尽管非常微小，有的甚至肉眼不能发现，但是却成为降低高聚物机械强度的致命弱点。

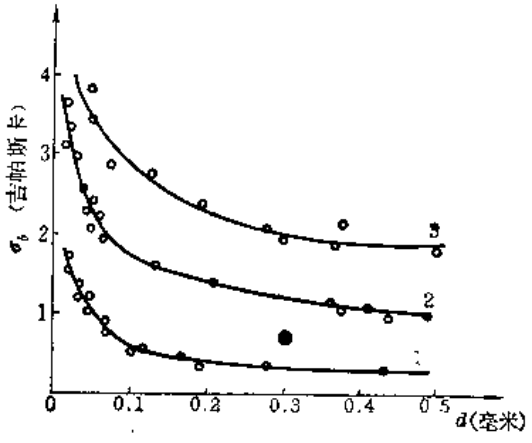



图7-30 玻璃纤维的实测强度对直径的关系

1——未处理；2——HF侵蚀2—10微米；3——深度侵蚀

有人以玻璃纤维为对象，研究了纤维强度与纤维直径的关系，并以氢氟酸作为表面腐蚀剂，消除纤维表面的裂缝，观察纤维强度的变化。实验结果得到图7-30三根曲线，由曲线可以看出，当玻璃纤维的直径降低到0.1毫米以下时，其强度开始急剧上升，这说明纤维直径减小，有利于减小纤维表里的差别，减小缺陷出现的几率，正是根据这一原理，合成纤维生产中先将纤维抽成很细的单丝，然后再将单丝纺成较粗的纱或线。曲线2和3表明，经氢氟酸侵蚀后，纤维的强

度显著提高了，而且深度侵蚀的纤维强度更高。这有力地证明纤维表面裂缝的存在及其对强度的严重危害。表面裂缝对降低材料强度的巨大作用，与材料表面不可避免地要吸附一些活性物质（例如水气或油类等）有关，这些表面活性物质通常与高聚物之间有很好的亲和力，当高聚物受力时，由于这些物质浸润高聚物的表面，降低表面能，因而将对表面裂缝的扩展起加速作用。

应力集中的原理表明，缺陷的形状不同，应力集中系数（最大局部应力与平均应力之比值）也不同，锐口的缺陷的应力集中系数比钝口的要大得多，因此，锐口的小裂缝甚至比钝口的较大的缺陷更为有害，因为它造成更大的应力集中，使最大应力大大超过材料的破坏强度，致使制件从这小裂缝开始发生破坏。根据这个原理，一般制品的设计总是尽量避免有尖锐的转角，而是将制品的转弯处做成圆弧形的。

很多热塑性塑料，在储存以及使用过程中，由于应力以及环境的影响。往往会在表面出现陶器表面那样的裂纹。例如有机玻璃，聚苯乙烯、聚碳酸酯之类的透明塑料会出现一些肉眼可见的力学裂纹，使光学透明度下降。这些裂纹由于光的折射，看上去是发亮的，所以称为银纹（Craze）。裂纹或银纹的出现，影响塑料的使用性能，在较大的外力作用下甚至会进一步发展成裂缝（Crack），最后使材料发生断裂而破坏，这些现象是相互有关的，但又是有区别的。

引起高聚物产生裂纹的基本原因有两种：一种是力学因素（应力的存在。这里的应力是指拉伸应力，纯压缩力不会产生裂纹）。另一种是环境因素（同某些化学物质接触）。力学因素引起的裂纹一般出现在试样的表面或接近表面处，产生裂纹的部位叫做裂纹体，它与真正的空隙构成的裂缝不同，裂纹体的质量不为零，其中包含了取向的聚合物，如图 7-31 所示。裂纹的平面垂直于外力方向，裂纹体内部的高聚物发生了塑性形变，因而分子是高度取向的。取向的方向与外力方向一致。

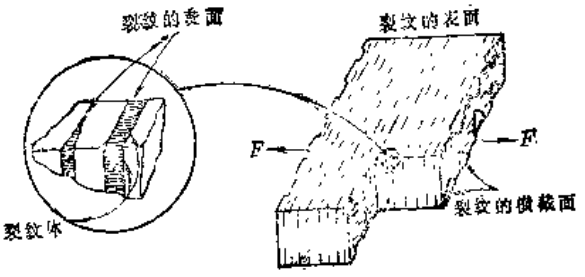


图 7-31　塑料裂纹的简单示意图

应力愈大，裂纹的产生和发展愈快，而应力低于某一数值时则不产生裂纹，因此产生裂纹有一个最低的临界应力。另外产生裂纹也有一个最低的伸长率，称为临界伸长率。一旦达到临界伸长率，在试样内部就产生了裂纹。裂纹并不一定引起断裂和破坏，它还具有原始试样的一半以上的拉伸强度。如果超过了一定限度，则裂纹体破裂而产生裂缝，如图 7-32 所示。裂纹体中分子链是取向的，裂纹的形成不仅被裂纹体中高聚物分子取向，也使其密度下降。聚苯乙烯裂纹的密度相当于本体密度的

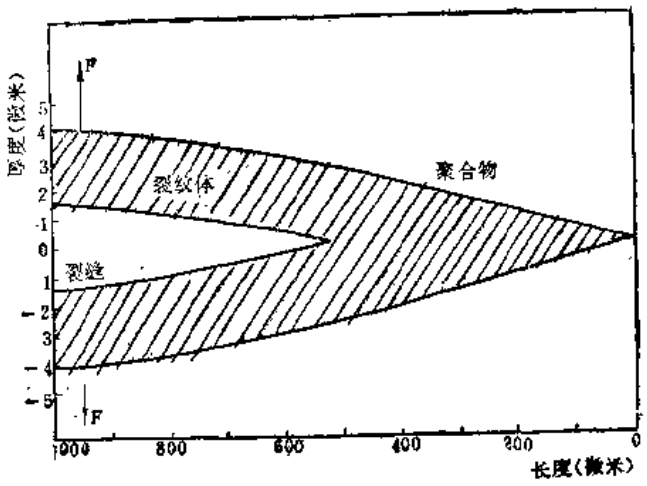


图 7-32　聚苯乙烯裂缝尖端部位剖面图

40%。裂纹体中聚合物的折光指数也比裂纹体外部正常聚合物的低，例如聚苯乙烯裂纹体的折光指数为 1.33，本体聚苯乙烯为 1.59，因此产生强烈的折光现象，看上去像银色的条纹。如果裂纹体的厚度与光的波长数量级相同时，会产生如油膜浮在水面上一样的干涉色。在聚苯乙烯中，裂纹体内的空隙大小约为 20 纳米，裂纹的表面积为 200 米$^2$/厘米$^3$。裂纹与裂缝不同，它有可逆性，在压力下或在 $T_g$ 以上退火时裂纹能回缩和消失。例如具有应力银纹的聚苯乙烯、有机玻璃、聚碳酸酯，若加热到各自的 $T_g$ 以上，可回复到未开裂时的光学均一状态。表 7-8 是几种高聚物产生裂纹的临界应力和临界伸长率。

表 7-8　几种高聚物室温下产生裂纹的临界应力（1 公斤/厘米$^2$ = 9.807×10$^4$帕斯卡）

| 高聚物 | 临界应力 $\sigma_c$(公斤/厘米$^2$) | 临界应变 $\varepsilon_c$(%) | $t^*_{max}$ (小时) | $T_g$ (℃) | 屈服应力 $\sigma_y$(公斤/厘米$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 聚苯乙烯 | 113 | 0.35 | 24 | 90 | 703 |
| 有机玻璃 | ≈ 2.6 | 1.30 | 0.1 | 100 | ≈ 914 |
| 聚苯醚 | ≤ 429 | 1.5 | ≈ 24 | 210 | 703 |
| 聚碳酸酯 | ≤ 430 | 1.80 | ≈ 24 | 145 | 633 |

$t^*_{max}$ 是指在临界应力或临界应变下产生裂纹所需的最大时间。

用橡胶增韧的塑料，像高抗冲聚苯乙烯、ABS 树脂等，它们在拉伸变形或弯曲变形时试样有发白现象，在受冲击的破坏面也能看到发白的现象，这种发白现象称为“应力发白”。有人认为这是材料受力后出现了裂纹体，与很多热塑性塑料类似。发白的区域就是无数裂纹体的总和，由于裂纹体的密度与树脂的密度不同，折光率不同，所以显得发白。

环境因素引起的银纹的分布与应力银纹不同，它通常是不规则排列的，分别取任意的方向。这种银纹的产生，一般是与材料内应力的存在联系在一起的，因此也称为环境应力银纹。它时常直接发展为环境应力开裂。根据环境因素的不同环境应力开裂包括：溶剂银纹，可能是由于溶剂溶胀高聚物表面使 $T_g$ 降低或者导致结晶引起的；非溶剂（包括醇、润湿剂等表面活性物质）引起的环境应力开裂可能是由于表面活性物质浸润裂纹的表面，降低了表面能，从而有利于裂纹的发展；热应力开裂是由温度变化使高聚物内部发生形态结构的改变引起的，其裂缝主要发生在物质内部；氧化应力开裂则是氧化剂引起分子链断裂的一种不可逆过程。其中溶剂和非溶剂引起的应力开裂的试验，已经成为研究高聚物内应力和耐开裂性能的重要方法。

4. 增塑剂的影响

增塑剂的加入对高聚物起了稀释作用，减小了高分子链之间的作用力，因而强度降低，强度的降低值与增塑剂的加入量约成正比。水对许多极性高聚物来说是一种广义的增塑剂，例如酚醛塑料在水中浸泡后强度明显降低；当相对湿度从 0 增至 100% 时，醋酸纤维的抗张强度可降低近二倍，所以合成纤维的吸湿能力越大时，它们的湿态强度和干态强度之差就愈大。另一方面，由于增塑剂使链段运动能力增强，故随着增塑剂含量的增加，材料的冲击强度提高。

5. 填料的影响

填料的影响比较复杂。有些填料只起稀释作用，称为惰性填料。添加这种填料虽然降低了制品的成本，但强度也随着降低。有些填料则并不如此，适当使用可以显著提高强度，这样的填料称为活性填料。但是各种填料增强的程度很不一样。一般说来，这与填料

本身的强度有关，也与填料和高聚物之间的亲和力大小有关。下面按填料的形状不同，分粉状和纤维状两类加以讨论。

粉状填料　例如木粉加于酚醛树脂，在相当大的范围内可以不降低材料的拉伸强度，而大幅度提高它的冲击强度，这是因为木粉能吸收一部分冲击能量，起着阻尼作用。又如橡胶工业中常用的增强填料是碳黑、轻质二氧化硅、碳酸镁和氧化锌等。天然橡胶添加20%的胶体碳黑，拉伸强度可从16兆帕斯卡提高到26兆帕斯卡；丁苯橡胶的拉伸强度本来很低，只有3.5兆帕斯卡。几乎没有实用价值，加了碳黑补强后，则可使拉伸强度提高到22—25兆帕斯卡，与天然橡胶接近。此外，在热塑性塑料中加入少量石墨、二硫化钼等粉末润滑剂，可以改善塑料的摩擦、磨损性能，以制造各种耐磨、自润滑零件，如轴承，活塞等。近年来还以少量热塑性塑料（PE、PP和EVA等）加大量轻质的硫酸钙等无机粉状填料，辅以发泡工艺，制成所谓钙塑材料，这种材料兼具塑料和木材或纸张的性能，用来生产新的合成木材和合成纸。

粉状填料的增强作用和高聚物与填料之间的浸润性关系很大，例如亲油的碳黑和一般的碳粉，化学组成相同，而即使细度也一样，两者对橡胶的补强能力却相差颇大，这主要由于亲油的碳黑能被橡胶分子润湿，故补强效果较大。有些惰性填料在活化剂存在下可作为活性填料，例如碳酸镁和氧化锌等用于天然橡胶中有补强效果，但对合成橡胶却不适用，据认为这是因为天然橡胶中存在着能起活化作用的表面活性物质，如脂肪酸、蛋白质等，而合成橡胶中没有这类物质。可是有些填料，如结晶的石英粉，即使在活化剂的存在下，也无补强效果。

同一填料对不同状态下的高聚物有不同的效果，例如不结晶的橡胶（丁苯橡胶等）或拉伸下不易结晶的橡胶，加入碳黑补强的效果要比拉伸时易结晶的橡胶大得多，其原因可能是结晶过程中排斥了填料粒子，使填料未能起到补强作用。

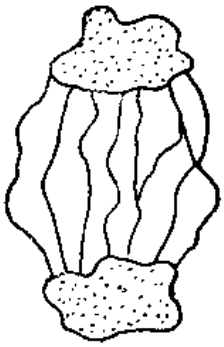


图7-33　粉状填料增强机理

关于粉状填料的补强机理以橡胶补强机理研究得最多，一般认为填料粒子的活性表面能与若干高分子链相结合形成一种交联结构，如以碳黑增强橡胶时，橡胶分子链可能接枝在碳黑粒子的表面（图7-33）。当其中一根分子链受到应力时，可以通过交联点将应力分散传递到其他分子链上，如果其中某一根链发生断裂，其他链可以照样起作用，而不致于危及整体。粉状填料对弹性体的增强效果较好，而对玻璃态及高结晶度的硬性高聚物则较差，可能是由于硬性高聚物没有高弹形变的分子机制，从而得不到上述那种好处的缘故。

根据上述原理，为了提高增强效果，常用化学处理的办法，来增加填料粒子与高分子的结合力。例如为改善活性二氧化硅与橡胶的亲和性，可以用硫醇处理其表面，然后再用橡胶单体经自由基聚合，在二氧化硅表面接上一段橡胶链，这样处理过的二氧化硅便能与橡胶有牢固的结合力了。

纤维状填料　使用得最早的纤维状填料是各种天然纤维，如棉、麻、丝及其织物等，后来发展起来的玻璃纤维以其高拉伸强度和低廉价格等突出的优点迅速地代替了天然纤维，成为最普遍采用的纤维填料。近年来，随着尖端科学技术的发展，又开发了许多特种纤维填料，如碳纤维、石墨纤维、硼纤维和单晶纤维——晶须，它们具有高模量、耐热、耐磨、耐

化学试剂以及特殊的电性能，因而在宇航、导弹、电讯和化工等方面得到特殊的应用。

纤维填料在轮胎等橡胶制品中，主要作为骨架，以承担应力和负荷。通常采用纤维的网状织物，俗称为帘布，织帘布用的纤维原料根据不同要求可以选用棉、人造丝、尼龙、玻璃纤维以及钢丝等。

在热固性塑料中，使用各种纤维织物与树脂做成层压材料，从根本上克服了热固性树脂的脆性。其中以玻璃布为填料的称为玻璃纤维层压塑料，强度可与钢材相比美，最突出的环氧玻璃纤维层压塑料的比强度（强度与材料比重的比值）甚至超过高级合金钢（见表7-9），因而这类材料在国内被称为玻璃钢。可用来做玻璃钢的合成树脂有不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、有机硅树脂、呋喃树脂、聚酰亚胺等一二十种之多。

表7-9 几种金属材料和玻璃增强塑料的强度对比（1公斤/厘米$^2$ = $9.807\times10^4$ 帕斯卡）

| 材料名称 | 比重 | 拉伸强度(公斤/厘米$^2$) | 比强度 |
|---|---|---|---|
| 高级合金钢 | 8.0 | 12800 | 1600 |
| $A_3$钢 | 7.85 | 4000 | 500 |
| *16铝合金 | 2.8 | 4200 | 1600 |
| 铸铁 | 7.4 | 2400 | 320 |
| 聚酯玻璃钢 | 1.8 | 2900 | 1600 |
| 环氧玻璃钢 | 1.73 | 5000 | 2800 |
| 酚醛玻璃钢 | 1.75 | 2000 | 1150 |
| 20—40% 玻璃增强尼龙66 | 1.30—1.52 | 980—2179 | 1434 |
| 20—40% 玻璃增强尼龙610 | 1.17—1.52 | 910—2450 | 1610 |
| 30% 玻璃增强聚碳酸酯 | 1.4 | 1200—1300 | 929 |
| 30% 玻璃增强聚砜 | 1.45 | 1260 | 869 |
| 30% 玻璃增强线型聚酯 | 1.6 | 1350—1450 | 906 |
| 30% 玻璃增强ABS树脂 | 1.23—1.36 | 595—1330 | 978 |
| 30% 玻璃增强聚乙烯 | 1.10 | 630 | 573 |
| 30% 玻璃增强聚丙烯 | 1.05—1.24 | 420—630 | 508 |
| 30% 玻璃增强聚苯乙烯 | 1.2—1.3 | 630—840 | 646 |

近年来，为了进一步提高热塑性塑料的强度，也以短玻璃纤维为增强填料，这样得到的增强材料称为玻璃增强材料。增强后。材料的拉伸、压缩、弯曲强度和硬度一般可提高100—300%不等，冲击强度可能降低，但缺口敏感性则有明显的改善，热变形温度也有较大提高。可用短玻纤增强的热塑性树脂有尼龙6、尼龙66、尼龙610、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯、ABS树脂、聚甲醛、聚乙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚砜、聚苯醚等，其中以尼龙最为突出，当玻璃填料达40%时，其拉伸强度可超过2000公斤/厘米$^2$。表7-10是几种热塑性塑料玻纤增强前后的性能比较。

纤维状填料的增强原理与混凝土中的钢筋对水泥的增强作用相似．因此，玻璃纤维增强塑料的强度与玻璃纤维填料的强度有关，也与高聚物和玻璃纤维之间的粘着力有关。玻璃纤维的强度与其成分有关，在玻纤确定之后，增强的效果与纤维的长度、填料和树脂的配比、纤维的织构以及纤维的表面处理等因素有关。表面处理主要是去油（溶剂洗涤或热处理）、去吸附水（硅烷化）及表面活化（化学处理），以提高玻璃纤维与树脂的粘附性。

表 7-10 几 种 玻 纤 增 强 塑 料 的 性 能

（1 公斤/厘米$^2$ = 9.807×10$^4$ 帕斯卡　1公斤·厘米/厘米 = 9.807焦耳/米）

| 材料 | | 拉伸强度（公斤/厘米$^2$） | 伸长率（%） | 冲击强度（公斤·厘米/厘米缺口） | 弹性模量（公斤/厘米$^2$） | 热变形温度（℃） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 聚乙烯 | 未增强 | 230 | 60 | 8 | 8,400 | 48 |
| | 增强 | 770 | 3.8 | 24.1 | 63,000 | 126 |
| 聚苯乙烯 | 未增强 | 590 | 2.0 | 1.6 | 28,000 | 85 |
| | 增强 | 980 | 1.1 | 13.4 | 85,000 | 104 |
| 聚碳酸酯 | 未增强 | 630 | 60—100 | 64 | 22,000 | 132—138 |
| | 增强 | 1400 | 1.7 | 20—28 | 119,000 | 147—149 |
| 聚甲醛 | 未增强 | 700 | 60 | 7.6 | 28,000 | 110 |
| | 增强 | 840 | 1.5 | 4.3 | 57,000 | 168 |
| 尼龙 66 | 未增强 | 700 | 60 | 5.5 | 28,000 | 66—86 |
| | 增强 | 2100 | 2.2 | 20.3 | 61,000—126,000 | ≥200 |

6．共聚和共混的影响

共聚可以综合两种以上均聚物的性能。例如聚苯乙烯原是脆性的，如果在苯乙烯中引入丙烯腈单体进行共聚，所得共聚物的拉伸和冲击强度都提高了。还可以进一步引入丁二烯单体进行接枝共聚，所得高抗冲聚苯乙烯和 ABS 树脂，则可以大幅度地提高冲击强度。

共混是一种很好的改性手段，共混物常常具有比原来组分更为优越的使用性能。最早的改性聚苯乙烯就是用天然橡胶和聚苯乙烯机械共混得到的，后来还用丁腈橡胶与 AS 树脂共混（机械的或乳液的）的办法制备 ABS 树脂，它们的共同点都是达到了用橡胶使塑料增韧的效果。

不管是用接枝共聚的办法得到的高抗冲聚苯乙烯和 ABS 树脂，还是用共混的办法得到的改性聚苯乙烯和 ABS 树脂，它们都具有两相结构，橡胶以微粒状分散于连续的塑料相之中。由于塑料连续相的存在，使材料的弹性模量和硬度不致有过分的下降，而分散的橡胶微粒则作为大量的应力集中物，当材料受到冲击力时，它们可以引发大量的裂纹，从而吸收大量的冲击能量。同时，由于大量裂纹之间应力场的互相干扰，又可阻止裂纹的进一步发展，因而大大提高了材料的韧性。实验结果表明，这类橡胶增韧塑料的冲击强度的大小，与两相的化学组成和结构、两相的分子量、橡胶相的含量、粒径、交联度和接枝率等因素有关，还有一个很重要的因素，就是两相间的相容性的好坏。相容性过分好不行，形成均相体系，便得不到基本保持塑料的模量、硬度和耐热性的好处；相容性太差则两相之间的结合力太差，受到冲击时界面易于发生分离，起不到增韧的作用。聚苯乙烯或 AS 树脂与橡胶之间的相容性本来都不够好，因而简单机械共混得到的改性材料，冲击强度都仍不够高，为了改善相容性，采取接枝的办法，在橡胶主链上接上聚苯乙烯-丙烯腈共聚物的支链，这样得到的高抗冲聚苯乙烯和 ABS 树脂，冲击强度就好得多了。

为了提高聚苯醚（PPO）的冲击强度，也可以在 PPO 中混入橡胶，但是 PPO 与橡胶之间的相容性太差，即使选用了苯橡胶，仍不够理想。后来在丁苯橡胶上再接上一些聚苯乙烯支链，由于 PPO 和聚苯乙烯之间的相容性较好，终于获得较好的增韧效果。

7. 外力作用速度和温度的影响

由于高聚物是粘弹性材料，它的破坏过程也是一种松弛过程，因此外力作用速度与温度对高聚物的强度有显著的影响。如果一种高聚物材料在拉伸试验中链段运动的松弛时间与拉伸速度相适应，则材料在断裂前可以发生屈服，出现强迫高弹性。当拉伸速度提高时，链段运动跟不上外力的作用，根据式（7-22）可知，为使材料屈服，需要更大的外力，即材料的屈服强度提高了；进一步提高拉伸速度，材料终将在更高的应力下发生脆性断裂。反之当拉伸速度减慢时，屈服强度和断裂强度都将降低。图 7-34 是一组典型的应力-应变曲线，与图 7-10 对照可以看出，在拉伸试验中，提高拉伸速度与降低温度的效果是相似的。根据这一原理，可以把不同温度和拉伸速度下得到的应力-应变曲线画成一簇曲线，如果把各曲线的断裂点连结起来，便得到材料的破坏轨迹（如图 7-35 中的曲线 $ABC$）。假定在某一温度和拉伸速度条件下，材料的应力-应变关系沿曲线 $0B$ 发展到达 $D$ 点时，如果维持应力不再改变，则材料的伸长将随时间而增加，直到 $E$ 点断裂。而如果维持应变不变，则材料的应力将随时间而逐渐衰减，直到 $F$ 点断裂。

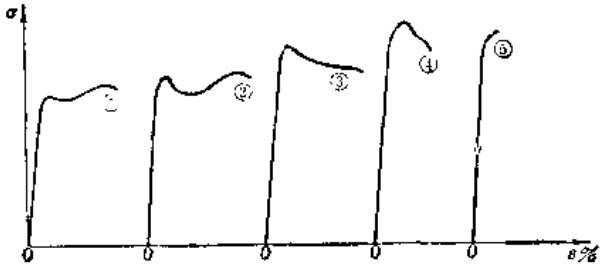



图 7-34 韧性聚苯乙烯不同速度拉伸时的应力-应变曲线（条件见表 7-11）

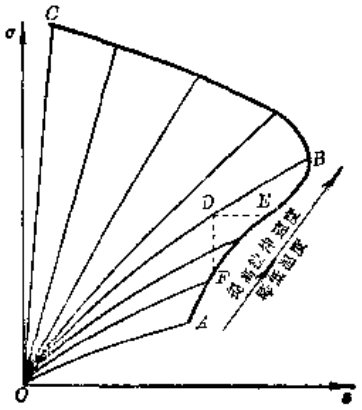



图 7-35 拉伸速度和温度对应力-应变曲线的影响示意图

在冲击试验中，温度对材料冲击强度的影响也是很大的。随温度的升高，高聚物的冲击强度逐渐增加，到接近 $T_g$ 时，冲击强度将迅速增加，并且不同品种之间的差别缩小。例如在室温时很脆的聚苯乙烯，到 $T_g$ 附近也会变成一种韧性的材料。低于 $T_g$ 愈远时，不同品种之间的差别愈大，这主要决定于它们的脆点的高低。对于结晶高聚物，如果其 $T_g$ 在室温以下，则必然有较高的冲击强度，因为非晶部分在室温下处在高弹态，起了增韧作用，典型的例子如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯-1等。热固性聚合物的冲击强度受温度的影响则很小。

表 7-11 拉伸速度对屈服强度的影响（1 吋 = 2.54 厘米）

| 曲线编号 | 拉伸速度（吋/分） | 屈服强度（相对值） | 断裂伸长（%） |
|---|---|---|---|
| 1 | 0.05 | 239 | 22.2 |
| 2 | 0.25 | 268 | 26.0 |
| 3 | 1.25 | 317 | 22.3 |
| 4 | 5.0 | 353 | 12.0 |
| 5 | 20.0 | 334 | 3.5 |

## 第二节　高弹态高聚物的力学性质[6-14]

### 7.2.1　橡胶的使用温度范围

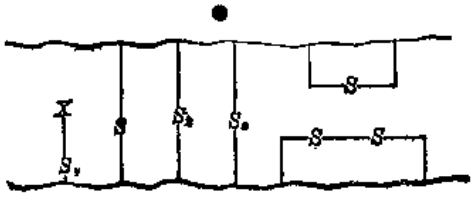
高弹态是高聚物特有的基于链段运动的一种力学状态，它所表现的高弹性是材料中一项十分难得的可贵性能，具有高弹性的材料——橡胶在人民生活和国民经济各个领域中成为不可代替的重要材料之一，特别是国防和尖端技术中，对其性能提出了越来越高的要求，扩大使用温度范围就是一个重要方面。为此，一方面应努力改善其高温耐老化性能，提高耐热性，另一方面则需设法降低其玻璃化温度，改善耐寒性。

1．改善高温耐老化性能，提高耐热性

实际使用的橡胶是经过硫化的，具有交联的网状结构，除非分子链断裂或交联链破坏，否则是不会流动的，也就是说，硫化后的橡胶耐热性似乎应当是很好的。但实际不然，无论是硫化的天然橡胶，还是硫化的合成橡胶，在高温下会很快发生臭氧龟裂、氧化裂解、交联或其他物理因素的破坏，很少能在 120℃ 以上长期保持其物理机械性能。例如硫化的天然橡胶在 102℃经 8 小时后扯断强度损失 25%，176℃经 8 小时后已失去使用价值；丁苯 30 在 149—177℃ 伸长率损失极为严重；丁腈橡胶在 121℃ 以上浸入合成燃料油中，很短时间表面就呈现龟裂；硫化的氯丁橡胶超过 177℃ 时，其扯断力也迅速下降。因此为了提高橡胶的耐热性，必须从改变橡胶的化学结构和选择合适的配方来解决。

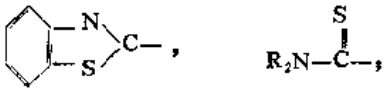
*改变橡胶的主链结构*　天然橡胶和大多数合成橡胶都是双烯烃的聚合物或共聚物，其主链结构中含有大量双键。实验表明，双键容易被臭氧破坏导致裂解，双键旁的 α 次甲基上的氢容易被氧化，导致降解或交联，因此天然橡胶和顺丁橡胶等都容易高温老化。而不含双键的乙丙橡胶，丙烯腈-丙烯酸酯橡胶，以及含双键较少的丁基橡胶则较耐高温老化。此外分子主链中含有硫原子的聚硫胶和含氧原子的聚醚或氯醇胶也有很好的耐老化性能。如果主链均为非碳原子构成，如二甲基硅橡胶，由于 Si—O 键的键能大于 C—C 键的键能，主链中又没有双键，所以可在 200℃ 以上长期使用。硅橡胶中还有乙基硅橡胶、甲基苯基硅橡胶等。

*改变取代基的结构*　如果主链的结构相同，双键或单键的数量相近，则橡胶的耐高温氧化性受取代基性质的影响很大，带有供电取代基者容易氧化，而带吸电取代基者较难氧化。例如天然橡胶和丁苯橡胶，取代基是供电的甲基和苯基，耐高温老化性能较差。而取代基为吸电的氯丁橡胶，由于氯原子对双键和 α 氢都有保护作用，所以它是双烯类橡胶中耐热性最好的。和天然胶相比，乙丙胶的侧基虽亦为供电的甲基，可是由于乙丙胶主链是饱和的，所以耐氧化性优于天然橡胶，但它和带吸电取代基的同样是饱和主链的氟橡胶（偏二氟乙烯与全氟丙烯的共聚物等）相比，其耐高温氧化性则差得多，后者耐热可达 300℃。




*改变交联链的结构*　硫化胶的耐热性和强度与交联链的结构和长短有关。例如天然橡胶用硫磺和促进剂进行交联。由于加硫量、所用促进剂以及硫化条件的不同，可形成不同形式的硫桥

其中 $n\geqslant 3$，$y\geqslant 1$，X 是促进剂分解出来的残基，如



又如氯丁橡胶用 ZnO 硫化，交联链为—C—O—C—；天然橡胶用过氧化物硫化或辐射交联可形成 C—C 交联键。从表 7-12 中各种交联键的键能数据可以看出，含硫少的交联链键能较大，因此耐热性好，如果交联键是 C—C 或 C—O，键能更大，显然耐热性更好，所以选择键能较大的交联结构也是提高硫化胶耐热性的有效途径之一。

**表 7-12 橡胶中常见交联键键能**

| 交联键 | 键能（千焦耳/摩尔） |
|---|---|
| C—O | 103.9 |
| C—C | 93.0 |
| C—S | 80.9 |
| C—S—S—C | 59.4 |
| S—S—S—S | 47.5 |

应当指出，除了聚合物的结构外，配合剂的用量和性质以及老化环境等对橡胶的耐老化性能也有很大影响，问题是比较复杂的。在同样条件下老化，丁基橡胶等饱和的橡胶在高温氧化时主要是发生断链裂解，所以老化后会变软；而主链中含双键比例较高的橡胶如丁苯、氯丁等老化时常以交联为主而发生硬化；而聚氨酯类橡胶，由于主链含有—O—C—NH—基，虽耐高温氧化，但在潮湿条件下特别容易水解而老化。

表 7-13 列出了几种主要橡胶的使用温度范围。

2．降低 $T_g$，避免结晶，改善耐寒性

$T_g$ 是橡胶类聚合物使用的最低温度（见表 7-13），耐寒性不足的原因是由于在低温下橡胶会发生玻璃化转变或发生结晶，从而导致橡胶变硬变脆和丧失弹性。

**表 7-13 几种主要橡胶的使用温度**

| 橡胶名称 | $T_g$(℃) | 大致使用温度范围（℃） |
|---|---|---|
| 顺 1,4- 聚异戊二烯 | - 70 | -50— +120 |
| 顺 1,4- 聚丁二烯 | -105 | -70— +140 |
| 丁苯共聚物（75/25） | - 60 | -50— +140 |
| 聚异丁烯 | - 70 | -50— +150 |
| 聚2-氯丁二烯（含1,4反式 85%） | - 45 | -35— +180 |
| 丁腈共聚物（70/30） | - 41 | -25— +175 |
| 乙烯丙烯共聚物（50/50） | - 60 | -40— +150 |
| 聚二甲基硅氧烷 | -120 | -70— +275 |
| 偏氟乙烯全氟丙烯共聚物 | - 55 | -50— +30( |

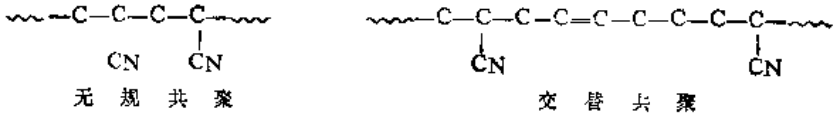
造成聚合物玻璃化的原因是分子相互接近，分子之间相互作用力加强，以致链段运动被冻结。因此任何增加分子链的活动性，削弱分子间的相互作用的措施，都会使 $T_g$ 下降。结晶是高分子链或链段的规整排列，它会大大增加分子间的相互作用力，使聚合物强度和硬度增加，弹性下降。因此任何降低聚合物结晶能力和结晶速度的措施，均会增加聚合物

的弹性，提高耐寒性。

由于发生结晶，橡胶制品甚至在温度远高于 $T_g$ 时就不能使用，例如天然橡胶制品的 $T_g$ 是 −73℃，但由于它常在 −10 至 −40℃ 就发生结晶，从而丧失弹性，无法使用。在聚合物中加入增塑剂削弱分子间作用力，虽然可以降低 $T_g$，但它使分子链的活动性增加，也为形成结晶结构创造了有利条件，因此当用增塑法降低 $T_g$ 时必须考虑结晶速度增大和结晶形成的可能性。

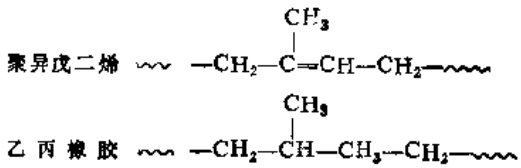
用增塑剂降低 $T_g$ 和提高耐寒性，在橡胶中有丁腈和氯丁等，例如氯丁胶的 $T_g$ 是 −45℃，用癸二酸二丁酯（$T_g\approx -80$℃）增塑，可使 $T_g$ 降至 −62℃，若改用磷酸三甲酚酯（$T_g\approx -64$℃）增塑，则 $T_g$ 只能降至 −57℃。因此增塑效应不仅取决于增塑剂的化学结构和浓度，而且还与增塑剂本身的 $T_g$ 有关，增塑剂的 $T_g$ 愈低，则增塑聚合物的 $T_g$ 就愈低。

用共聚法也能降低聚合物的 $T_g$，例如聚苯乙烯的主链上带有体积庞大的苯基，聚丙烯腈有极性氰基的存在，都增加了主链内旋转的困难，$T_g$ 都在室温以上，只能作为塑料和纤维使用，如果用丁二烯分别与苯乙烯和丙烯腈共聚使链的柔性增加，$T_g$ 下降，共聚物可由塑料或纤维转变成橡胶，例如丁苯 30 的 $T_g=-53$℃；丁腈 26 的 $T_g=-42$℃。用共聚法降低 $T_g$ 改善耐寒性时，各单体链节在分子链中的分布极为重要。例如普通丁腈橡胶虽然 $T_g$ 随丙烯腈含量的增多而升高，但由于丙烯腈链节在丁腈分子链中是无规分布的，相邻氰基之间的相互作用增加了主链内旋转的阻力，致使链的柔性下降，所以丁腈 40 的 $T_g$ 高达 −32℃，而用新型催化剂制得的丁腈 50 交替共聚物，由于两个氰基之间隔一个丁二烯链节，氰基之间的相互作用大为减弱，提高了链的柔性，所以交替的丁腈 50 比一般的丁腈 40 的 $T_g$ 还来得低。




无规共聚　　交替共聚

乙丙橡胶是降低聚合物结晶能力获得弹性的典型例子。我们知道，线型聚乙烯分子链是柔性的，$T_g$ 很低，但由于它的高度结晶性，使聚乙烯用作橡胶遇到困难。人们曾想以增加链的不规整性，例如把聚乙烯氯化，来克服这一困难。但是要破坏聚乙烯的结晶所需要的含氯量较高（28—30%），这种氯化聚乙烯橡胶虽在缓慢形变条件下具有弹性性能，可是由于它的含氯量高，密度很大，链柔性低，而且链间极性基的作用力较强，结果力学性能不好。后来想到引入体积较小的非极性取代基甲基来破坏其结晶性，这便是使乙烯和丙烯共聚。但这两种单体用自由基方法难以共聚，直到出现了齐格勒型催化剂后才得以实现。为了阻碍乙烯链段的结晶，共聚时丙烯单体单元在共聚物分子链上的分布状态是十分重要的。实践证明，乙丙橡胶的弹性和力学性质都比氯化聚乙烯好，而且 $T_g\approx -60$℃，也较低，如果乙丙胶分子链中的乙烯丙烯链节是交替排列的话，其结构恰似聚异戊二烯




不过乙丙胶的分子中没有双键，除了难以硫化外，其耐热氧化性和耐臭氧龟裂性均优于天然橡胶。

通过破坏链的规整性，来降低聚合物的结晶能力，提高耐寒性，改善弹性，虽是一个有效而常用的方法，但是对于任何硫化胶来说，除了弹性要求之外，还必须有较高的强度，可是聚合物的结晶能力降低显然有损于强度，例如天然橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶和氯丁橡胶都是结构规整的结晶性橡胶，其纯的生胶就有较好的强度，而丁苯、丁腈、乙丙等结构不规整的非结晶性橡胶，不加炭黑补强时，其强度是很低的。因此，当用降低结晶能力来改善橡胶的耐寒性时，必须兼顾其强度。

### 7.2.2 高弹性的特点

同一般的固体物质相比，橡胶类物质的弹性的最大特征如下。

1．弹性模量很小，而形变量很大，因此把橡胶类物质的弹性形变叫做高弹形变。一般铜、钢等的形变量只有原试样的1%，而橡胶的高弹形变则可达1000%。橡胶的弹性模量比其他固体物质小一万倍以上（见表7-14）。

表7-14 各种材料的弹性模量（1公斤/毫米²=9.807兆帕斯卡）

| 材料 | 弹性模量(公斤/毫米²) | 用途 | 材料 | 弹性模量(公斤/毫米²) | 用途 |
|---|---|---|---|---|---|
| 钢 | 20,000—22,000 | 金属材料 | 赛璐珞 | 130—250 | 塑料 |
| 铜 | 10,100 | 金属材料 | 硬橡皮 | 26—50 | 塑料 |
| 石英晶体 | 8,000—10,000 | 结构材料 | 聚乙烯 | 20 | 柔韧塑料 |
| 天然丝线 | 650 | 纤维 | 皮革 | 12—40 | 皮革 |
| 牵伸尼龙66 | 500 | 纤维 | 橡胶 | 0.02—0.8 | 橡胶 |
| 聚苯乙烯 | 250 | 脆性塑料 | 气体(标准状态) | 0.01 | |

为什么橡胶的形变是一种“高弹形变”呢？我们知道，橡胶是由线型的长链分子组成的，由于热运动，这种长链分子在不断地改变着自己的形状，因此在常温下橡胶的长链分子处于蜷曲状态。根据计算，蜷曲分子的均方末端距比完全伸直的分子的均方末端距小100—1000倍，因此把蜷曲分子拉直就会显示出形变量很大的特点。

当外力使蜷曲的分子拉直时，由于分子链中各个环节的热运动，力图恢复到原来比较自然的蜷曲状态，形成了对抗外力的回缩力，正是这种力促使橡胶形变的自发回复，造成形变的可逆性。但是这种回缩力毕竟是不大的，所以橡胶在外力不大时就可以发生较大的形变，因而弹性模量很小。

温度升高时，分子链内各部分的热运动比较激烈，回缩力就要增大，所以橡胶类物质的弹性模量随温度的上升而增加。

2．形变需要时间。橡胶受到外力压缩或拉伸时，形变总是随时间而发展的，最后达到最大形变，这种现象称为蠕变；或者，拉紧的橡皮带会逐渐变松，这种应力随时间而下降或消失的现象称为应力松弛。蠕变和应力松弛统称为力学松弛，对橡胶的使用性能是很重要的。

为什么有力学松弛现象呢？由于橡胶是一种长链分子，整个分子的运动或链段的运动都要克服分子间的作用力和内摩擦力。高弹形变就是靠分子链段的运动来实现的，整个分子链从一种平衡状态过渡到与外力相适应的平衡状态，可能需要几分钟，几小时甚至几年，就是说在一般情况下形变总是落后于外力，所以橡胶发生形变需要时间。

3．形变时有热效应。如果把橡胶的薄片拉长，把它贴在嘴唇或面颊上，就会感觉到

橡皮在伸长时会发热，回缩时会吸热，而且伸长时的热效应随伸长率而增加，通常称为热弹效应。

| 伸长率（%） | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 伸长热（千焦耳/公斤） | 2.1 | 4.2 | 7.5 | 11.1 | 14.6 | 18.2 | 23.2 | 27.2 |

橡胶伸长变形时，分子链或链段由混乱排列变成比较有规则的排列，此时熵值减少；同时由于分子间的内摩擦而产生热量；另外，由于分子规则排列而发生结晶，在结晶过程中也会放出热量。由于上述三种原因，使橡胶被拉伸时放出热量。

以上介绍了高聚物处在高弹态时几个突出的特点，并且从分子结构和分子运动的观点作了定性的说明。有很多人试图在分子结构与物理性质之间建立定量的关系，这就是下一小节要讨论的内容。

### 7.2.3 橡胶弹性的热力学分析

关于橡胶的弹性理论是在分子结构和热力学概念的基础上发展起来的。理论的发展大致可分为三步，第一步是对橡胶的弹性进行热力学分析；第二步是用统计方法定量地计算高分子链的末端距和熵，从而对分子的弹性作出比较完整的解释；第三步是把孤立分子链的性质用于交联网结构的体系中，试图用定量的方法表示网状结构高聚物的高弹性。

根据橡胶被拉伸时发生的高弹形变，除去外力后可回复原状，即变形是可逆的，因此可利用热力学第一定律和第二定律进行分析。

假定长度为 $l_0$ 的橡皮试样，等温时受外力 $f$ 拉伸，伸长为 $dl$，由热力学第一定律可知，体系的内能变化等于体系吸收的热量与体系对外作功的差

$$du=\delta Q-\delta W \tag{7-34}$$

橡皮被拉长时，体系对外作的功应包括两部分：一部分是拉伸过程中体积变化所作的功 $pdV$；另一部分是拉伸过程中形状变化所作的功为 $-fdl$，即

$$\delta W=pdV-fdl \tag{7-35}$$

根据热力学第二定律，对于等温可逆过程

$$\delta Q=TdS \tag{7-36}$$

就式（7-35）和（7-36）代入式（7-34）得

$$du=TdS-pdV+fdl \tag{7-37}$$

实验证明，橡胶在拉伸过程中体积几乎不变，$dV\approx 0$，故

$$du=TdS+fdl \tag{7-38}$$

或写成

$$f=\left(\frac{\partial u}{\partial l}\right)_{T,V}-T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \tag{7-39}$$

上式的物理意义是：外力作用在橡胶上，一方面使橡胶的内能随着伸长而变化，另一方面使橡胶的熵随着伸长而变化。或者说，橡胶的张力是由于变形时内能发生变化和熵发生变化引起的。

为了验证式（7-39），先要把不能被直接测量的 $(\partial S/\partial l)_{T,V}$ 加以变换。根据 Gibbs 自由能的定义

$$F=H-TS=u+pV-TS \tag{7-40}$$

对于微小的变化

$$dF=du+pdV+Vdp-TdS-SdT \tag{7-41}$$

将式（7-37）代入上式，则

$$dF=fdl+Vdp-SdT \tag{7-42}$$

从上式可得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,P}=f \tag{7-43}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{l,P}=-S \tag{7-44}$$

有了上面两个关系式，则式（7-39）中的 $(\partial S/\partial l)_{T,V}$ 可变换成

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}=-\left[\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{l,P}\right]_{T,V}$$

$$=-\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,P}\right]_{l,V}=-\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V} \tag{7-45}$$

所以式（7-39）可改写成

$$f=\left(\frac{\partial u}{\partial l}\right)_{T,V}+T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V} \tag{7-46}$$

这就是橡胶的热力学方程式，这里 $(\partial f/\partial T)_{l,V}$ 的物理意义是：在试样的长度 $l$ 和体积 $V$ 维持不变的情况下，试样张力 $f$ 随温度 $T$ 的变化。它是可以直接从实验中测量的。

实验时，将橡皮在等温下拉伸到一定长度 $l$，然后测定不同温度下的张力 $f$。因为式（7-46）是按平衡态热力学处理得到的，实验改变温度时，必须等待足够长的时间，使张力达到平衡值为止。为了验证是否达到平衡态，一般还分别作升温和降温测量对照。以张力 $f$ 对绝对温度 $T$ 作图，当 $e$ 不太大时可得到一根直线。根据式（7-46）可知直线的斜率为 $(\partial f/\partial T)_{l,V}$，截距即为 $(\partial u/\partial l)_{T,V}$。以不同的拉伸长度 $l$ 做平行实验，在 $f$ 对 $T$ 的图上便可得到一组直线，如图 7-36 所示，直线右端标出了实验时橡皮试样的伸长率。所得结果表明，在相当宽的伸长范围和温度范围内，张力与温度之间一直保持良好的线性关系，直线的斜率随伸长率的增加而增加，而且各直线外推到 $T=0$ 时，几乎都通过坐标的原点，即 $(\partial u/\partial l)_{T,V}\approx 0$，说明橡胶拉伸时，内能几乎不变，而主要引起熵的变化。就是说，在外力作用下，橡胶的分子链由原来的蜷曲状态变为伸展状态，熵值由大变小，终态是一种不稳定的体系，当外力除去后就会自发地回复到初态。这就说明了为什么橡胶高弹形变是可回复的。又根据恒温可逆过程 $\delta Q=TdS$，既然 $dS$ 是负值，那么 $\delta Q$ 也应是负值，这又解释了橡皮在拉伸过程中会放出热量的道理。

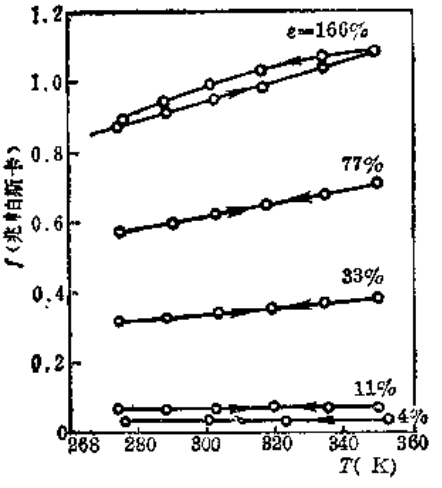


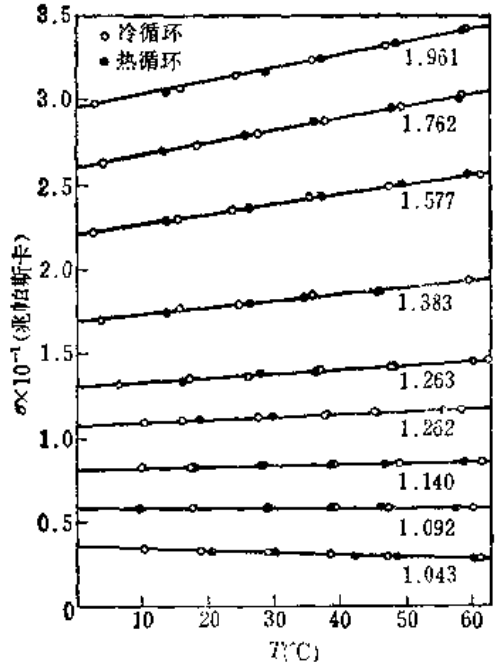

图 7-36 固定伸长时的张力-温度曲线

在对气体的研究中，人们根据气体在等温下发生体积变化时内能近似不变的事实，引出了有用的理想气体的概念。类似地，可以把橡胶形变过程中 $(\partial u/\partial l)_{T,V}=0$ 作为一种理想的情况，称等温形变过程中内能保持不变的弹性体为理想高弹体。从式（7-39）可知，当

$(\partial u/\partial l)_{T,V}=0$ 时

$$f=-T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \tag{7-47}$$

即理想高弹体拉伸时，只引起熵变，或者说，只有熵的变化对理想高弹体的弹性有贡献，因此也称这种弹性为熵弹性。



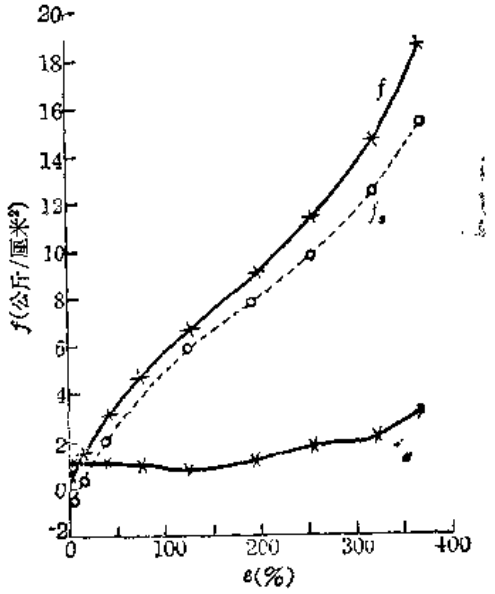




图 7-37　固定伸长时硫化橡胶的 $f$ 对 $T$ 的曲线　图 7-38　天然橡胶在 20°C下，$f$、$f_s$、$f_u$ 对 $\varepsilon$ 作图

较精细的实验发现，当伸长率小于 10% 时，$f$ 对 $T$ 曲线的斜率变成负值（见图7-37）这种现象称为热弹转变现象。这是由于在低伸长率时，橡胶试样的正的热膨胀可能占优势引起的。对实际高弹体，$\left(\frac{\partial u}{\partial l}\right)_{T,V}$ 并不等于零，如果令

$$\left(\frac{\partial u}{\partial l}\right)_{T,V}=f_u \tag{7-48}$$

表示拉伸时橡胶内能的变化对张力的贡献，而拉伸时橡胶熵的变化对张力的贡献为

$$T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}=-T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}=f_s \tag{7-49}$$

则

$$f=f_u+f_s \tag{7-50}$$

取确定温度下不同伸长时的 $f$、$f_s$ 和由式（7-50）得到的 $f_u$ 值，对 $\varepsilon$ 作图，便得到图 7-38，由图可以看到拉伸时橡胶的熵和内能对张力的贡献随伸长率而变化的情况。

前面说到的热弹转变现象，当以固定伸长比 $\lambda$ 代替固定长度后，便不再出现。这里伸长比定义为 $\lambda=l/l_0$，其中 $l_0$ 是温度 $T$ 时未拉伸试样的长度。由于热膨胀的缘故，$l_0$ 是随温度而变化的。图 7-39 和图 7-40 是对固定伸长实验按上述要求进行校正的结果。可以看到，$f$ 对 $T$ 的曲线的斜率在低伸长时不再出现负值，而 $f_u$ 也比校正前更接近于零线。

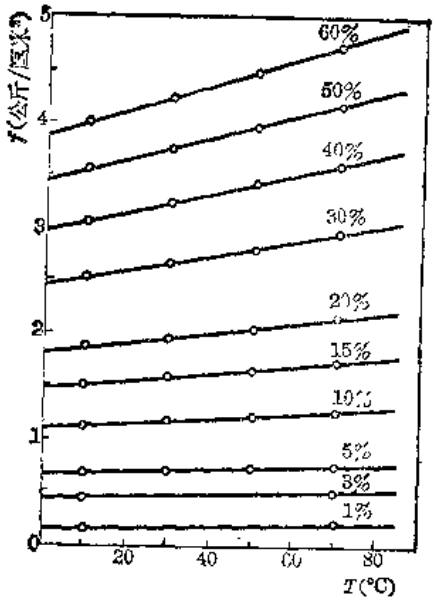



图 7-39　校正到固定伸长比时，橡胶的 $f$ 对 $T$ 曲线

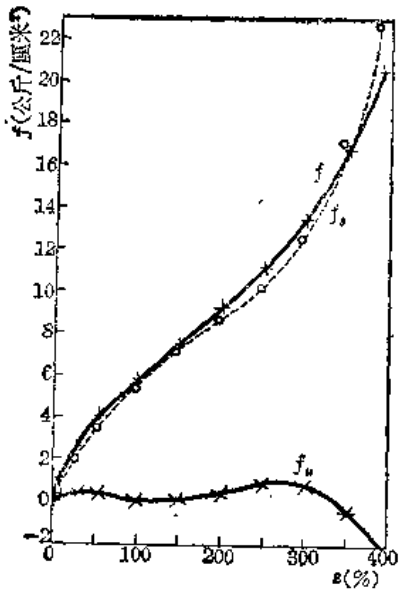



图 7-40　根据图 7-39 的结果作 $f$、$f_u$、$f_s$ 对 $\varepsilon$ 图

### 7.2.4　橡胶弹性的统计理论

从前面热力学分析的结果知道，对于理想高弹体来说，其弹性是熵弹性，形变时回缩力又仅由体系内部熵的变化引起，因此有可能用统计方法计算体系熵的变化，进而推导出宏观的应力-应变关系。

熵弹性的分子机理使得有可能把橡胶的宏观变形引起的回缩力，与高分子链的相应的构象变化联系起来，因此，对橡胶交联网的应力-应变特征作定量计算，就是计算分子集合体中所有分子在应变状态下的构象熵。并且，通常可以认为本体聚合物试样的回缩力是试样中所有分子链回缩力的加和，即各个链对宏观试样弹性的贡献是彼此互不相干的，因而计算构象熵的工作可以从单个分子链入手，然后再处理交联网。

*孤立柔性链的熵*　对于一个孤立的柔性高分子链，可以按等效自由结合链来处理，看作是含有 $n_e$ 个长度为 $l_e$ 链段的自由结合链，如果把它的一端固定在直角坐标的原点，另一端落在点 $(x,y,z)$ 处的小体积元 $dx\,dy\,dz$ 内的几率可以用高斯分布函数来描述

$$W(x,y,z)\,dx\,dy\,dz=\left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2(x^2+y^2+z^2)}\,dx\,dy\,dz \tag{7-51}$$

其中

$$\beta^2=\frac{3}{2n_e l_e^2} \tag{7-52}$$

如果 $dx\,dy\,dz$ 取成单位小体积元，则链构象数同几率密度 $W(x,y,z)$ 成比例。再根据 Boltzmann 定律，体系的熵 $S$ 与体系的微观状态数（构象数）$\Omega$ 的关系为

$$S=k\ln\Omega$$

式中 $k$ 是 Boltzmam 常数。因此一个孤立的柔性高分子链的构象熵应为

$$S=C-k\beta^2(x^2+y^2+z^2) \tag{7-53}$$

式中 $C$ 是常数。

**橡胶交联网变形时的熵变** 真实的橡胶交联网是复杂的，为了理论处理的方便，要采用一个理想的分子交联网代替实际的橡胶交联网。这个理想交联网模型必须符合如下条件：①每个交联点由四个链组成，交联点是无规分布的（图 7-41）；②两交联点之间的链——网链是高斯链，其末端距符合高斯分布；③由这些高斯链组成的各向同性的交联网的构象总数是各个单独网链的构象数的乘积；④交联网中的交联点在形变前和形变后都是固定在其平均位置上的，形变时，这些交联点按与橡胶试样的宏观变形相同的比例移动，即符合所谓“仿射”变形的假定。

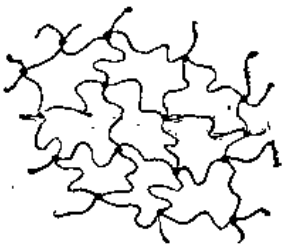


图 7-41 交联网模型

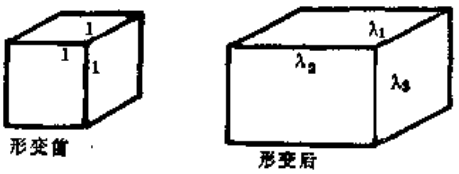



图 7-42 橡胶试样的尺寸

根据条件④规定，如果橡胶试样形变前在 $x$、$y$、$z$ 方向上每边长为 1、1、1，形变后的长度为 $\lambda_1$、$\lambda_2$、$\lambda_3$（图 7-42），则高分子链的末端距也应发生相应的变化，如果交联网中第 $i$ 个网链的一端固定在坐标原点，另一端形变前在点 $(x_i, y_i, z_i)$ 处，形变后应在点 $(\lambda_1 x_i, \lambda_2 y_i, \lambda_3 z_i)$ 处（图 7-43），根据条件②，网链的构象熵可以引用式 (7-53) 的结果，即第 $i$ 个网链形变前构象熵为

$$S_{iu} = C - k\beta^2(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)$$

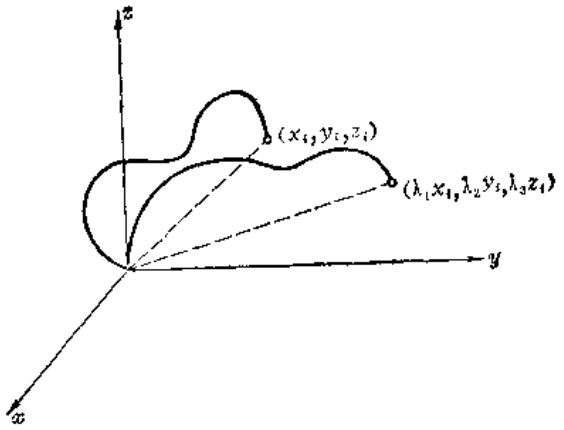



图 7-43 网链“仿射”变形前后的坐标

形变后构象熵为

$$S_{id} = C - k\beta^2(\lambda_1^2 x_i^2 + \lambda_2^2 y_i^2 + \lambda_3^2 z_i^2)$$

形变时网链的构象熵的变化为

$$\begin{aligned}\Delta S_i &= S_{id} - S_{iu} \\ &= -k\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)x_i^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_i^2 \\ &\quad + (\lambda_3^2 - 1)z_i^2]\end{aligned}$$

根据条件③，整个交联网形变时的总构象熵变化，应为交联网中全部网链熵变的加和，如果试样的网链总数为 $N$，交联网总熵变为

$$\Delta S = -k\beta^2 \sum_{i=1}^{N} [(\lambda_1^2 - 1)x_i^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_i^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_i^2] \tag{7-54}$$

由于每个网链的末端距都不相等，我们取平均值，则

$$\Delta S = -kN\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)\overline{x^2} + (\lambda_2^2 - 1)\overline{y^2} + (\lambda_3^2 - 1)\overline{z^2}] \tag{7-55}$$

因为交联网是各向同性的，所以

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{3}\overline{h^2} \tag{7-56}$$

式中 $\overline{h^2}$ 是网链的均方末端距。将上式代入式 (7-55) 得

$$\Delta S = -\frac{1}{3}\overline{h^2}kN\beta^2[(\lambda_1^2 - 1) + (\lambda_2^2 - 1) + (\lambda_3^2 - 1)] \tag{7-57}$$

从式（7-52）和式（1-43）得知

$$\beta^2=\frac{3}{2n_e\overline{l_i^2}}=\frac{3}{2\overline{h_i^2}}$$

其中 $\overline{h_i^2}$ 是高斯链的均方末端距。按条件②网链的均方末端距 $\overline{h^2}$ 等于高斯链的均方末端距 $\overline{h_0^2}$，所以 $\beta^2=3/2\,\overline{h^2}$，代入式(7-57) 得

$$\Delta S=-\frac{1}{2}Nk[\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3] \tag{7-58}$$

交联网的状态方程　形变过程中，交联网的内能不变，$\Delta u=0$，所以 Helmholtz 自由能的变化为

$$\Delta A=\Delta u-T\Delta S=\frac{1}{2}NkT(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3) \tag{7-59}$$

对于单轴拉伸情况，假定在 $x$ 方向拉伸，$\lambda_1=\lambda$，$\lambda_2=\lambda_3$，且拉伸时体积不变，$\lambda_1\lambda_2\lambda_3=1$，因而 $\lambda_2=\lambda_3=(1/\lambda)^{1/2}$（见图 7-44），则式（7-59）可写成

$$\Delta A=\frac{1}{2}NkT\left(\lambda^2+\frac{2}{\lambda}-3\right) \tag{7-60}$$

根据 Helmholtz 自由能的定义，恒温过程，体系的 Helmholtz 自由能的减少，等于对外所做的功。$-\Delta A=\Delta W$，故称 Helmholtz 自由能为功函；反过来，外力对体系所做的功等于体系功函的增加，$-\Delta W=\Delta A$，外力所做的功作为体系的能量被储存起来，因此也称 $\Delta A$ 为储能函数。交联网变形时体积不变，则 $dA=fdl$，因而

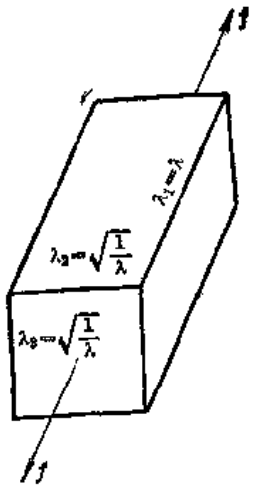


图 7-44　试样单轴拉伸后的尺寸

$$f=\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial \lambda}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial l}\right)_{T,V}=\frac{NkT}{l_0}\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)$$

如果试样的起始截面积为 $A_0$，体积 $V_0=A_0l_0$，并用 $N_0$ 表示单位体积内的网链数，即网链密度 $N_0=N/V_0$，则拉伸应力

$$\sigma=N_0kT\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{7-61}$$

此式又称为交联橡胶的状态方程，描述了交联橡胶的应力应变关系。

对于一般固体物质，受到拉伸时，按虎克定律

$$\sigma=E\varepsilon=E\frac{l-l_0}{l_0}=E(\lambda-1) \tag{7-62}$$

显然，式（7-61）与（7-62）是不相同的，这就是说交联橡胶的状态方程所描述的应力-应变关系，并不符合虎克定律。然而根据 $\lambda=1+\varepsilon$，$\lambda^{-2}=(1+\varepsilon)^{-2}=1-2\varepsilon+3\varepsilon^2-4\varepsilon^3+\cdots$，当形变 $\varepsilon$ 很小时，略去高次方项，$\lambda^{-2}=1-2\varepsilon$，则式（7-61）可以改写为

$$\sigma=3N_0kT\varepsilon=3N_0kT(\lambda-1) \tag{7-63}$$

这就是说，当形变很小时，交联橡胶的应力-应变关系符合虎克定律。高弹态高聚物在变形时，体积几乎不变，泊松比 $\nu=0.5$，拉伸模量与剪切模量的关系恰是

$$E=2G(1+\nu)=3G \tag{7-64}$$

比较式（7-62）、（7-63）和式（7-64）可得交联橡胶的剪切模量为

$$G=N_0kT \tag{7-65}$$

这一关系式说明了橡胶的弹性模量随温度的升高和网链密度的增加而增大的实验事实。将式（7-65）代入，交联橡胶状态方程式（7-61）可写为

$$\sigma=G\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)=\frac{E}{3}\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{7-66}$$

因此，在橡胶弹性理论的研究中，有时也将 $(\lambda-1/\lambda^2)/3$ 定义作拉伸应变。根据式（7-66），以 $\sigma$ 对 $(\lambda-1/\lambda^2)/3$ 作图可以得到直线。

当交联网被溶剂溶胀时，如果溶胀体中高聚物的体积分数为 $\phi_2$，则这时单位体积中的网链数减少为 $N\phi_2/V_0$，而溶胀状态下的网链被迫伸展，均方末端距变为 $\overline{h^2}/\phi_2^{2/3}$，因此，溶胀交联网的剪切模量应为

$$G=\sigma\phi_2^{1/3}/(\lambda-1/\lambda^2)=N_0kT \tag{7-67}$$

上式常被用于理论研究，因为溶胀可加快弹性平衡的到达，阻止结晶和改变网链间的相互作用。

*理论与实验之间的偏差及其修正* 图7-45是天然橡胶的 $\sigma$ 对 $\lambda$ 的实验曲线与按式（7-66）取 $G=4.0\times10^6$ 达因/厘米$^2$ 计算的理论曲线的比较。由图上可以看到，只有当形变较小时（$\lambda<1.5$），理论与实验才符合得较好，即理论较好地反映了交联橡胶开始变形时的实际情况（亦见图7-46）；变形较大（$\lambda>1.5$）后理论曲线与实验曲线就出现较大的偏离，在变形适中的部位，实测的应力值往往小于理论值；形变较大的部位，实测的应力值急剧上升，大大超过理论值。对于曲线的大形变部分，造成偏差有两方面可能的原因：一方面是由于高度变形的交联网中，网链已接近它的极限伸长比，再不可能符合高斯的假定了；另一方面，在这种情况下，分子链取向有序排列导致发生结晶，即所谓应变诱发结

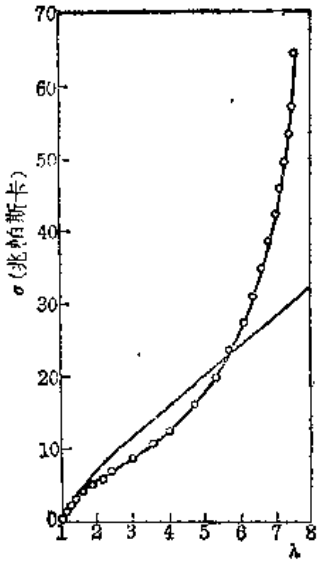



图7-45 天然橡胶的应力-应变曲线
—○— 实 验 值
—— 按 $\sigma=4\times10^6(\lambda-1/\lambda^2)$ 计算的理论值

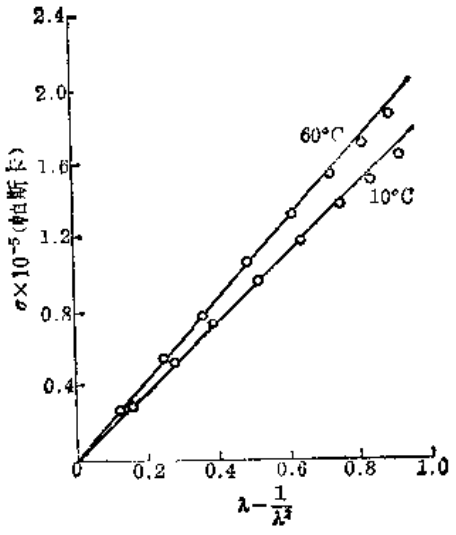



图7-46 天然橡胶在10°C和60°C时的 $\sigma$ 对 $(\lambda-1/\lambda^2)$ 作图

晶，而晶粒可起物理交联作用，使交联网的模量增加，因此应力急剧上升。到底哪一方面是主要原因？它们与高弹体结构的关系如何？后面将作进一步讨论。虽然，统计理论只在较低的应变下适用，但是它在为橡胶弹性提供分子水平上的解释有着极大的价值。

在统计理论的理论推导过程中，采用了许多理想化的假设：如内能对弹性没有贡献，交联网是理想的，网链的末端距符合高斯分布，仿射变形，以及拉伸时体积不变等，这些假设在作理论处理时，为简化问题是必要的，但是它们与实际情况存在明显的出入，必然导致理论推导结果与实验事实之间的差异。为了使理论更加符合于实际，人们不断地对上述理论提出修正，下面简单介绍几点有关的修正。

从式（7-57）到（7-58）我们曾经运用网链的末端距等于高斯链末端距的假定，而这在交联网发生变形之后，特别是形变较大的时候，是有问题的，必须加以修正。如果考虑 $\overline{h^2} \neq \overline{h_0^2}$，则式（7-59）应为

$$\Delta A = \frac{NkT}{2}\left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}}\right)(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3) \tag{7-68}$$

也有人主张将 $\overline{h^2}/\overline{h_0^2}$ 归入 $G$ 中，则

$$G = N_0 kT\left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}}\right) \tag{7-69}$$

由线型高聚物交联形成交联网的过程中，不可能形成完美的理想交联网，实际上除了形成对弹性有贡献的有效链——网链之外，还可能形成只有一端固定在交联点上，另一端是自由端的自由链——端链，或者形成封闭的链圈（见图7-47），它们对于弹性是没有贡献的，因此对总的网链数 $N$ 有必要进行修正。如果橡胶的密度为 $\rho$，单位体积中理想交联网的网链数 $N_0' = (\rho/\overline{M_c})\widetilde{N}$，式中 $\overline{M_c}$ 是有效链的平均分子量，$\widetilde{N}$ 是 Avogadro 常数，考虑每个线型分子链交联后都有两个末端形成自由链，因此单位体积中有效链的数目应为

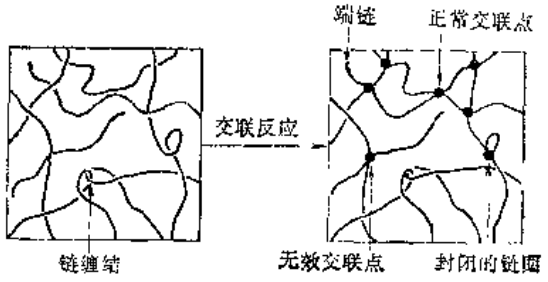


图 7-47　线型高分子链形成无限交联网

$$N_0 = \widetilde{N}\left(\frac{\rho}{\overline{M_c}} - \frac{2\rho}{\overline{M_n}}\right) = \frac{\widetilde{N}\rho}{\overline{M_c}}\left(1-\frac{2\overline{M_c}}{\overline{M_n}}\right) \tag{7-70}$$

式中 $\overline{M_n}$ 是交联前橡胶的数均分子量，因此式（7-66）应改为

$$G = N_0' kT\left(1-\frac{2\overline{M_c}}{\overline{M_n}}\right) = \frac{\rho RT}{\overline{M_c}}\left(1-\frac{2\overline{M_c}}{\overline{M_n}}\right) \tag{7-71}$$

交联橡胶在形变时是要发生体积变化的，其变化数量级约为 $10^{-4}$，而在前面的推导中运用了体积不变的假定，须要进行修正，办法是重新规定参考态。假定有一个体积为 $V_0$ 的立方体，每边长为 $l_0$，单轴拉伸后长度为 $l$，$\lambda = l/l_0$，体积变为 $V$，假定试样在拉伸前有一个流体静压力使其体积也为 $V$，这样起始的长度就不是 $l_0$，而是 $l' = l_0(V/V_0)^{1/3}$，单向拉伸的伸长比为 $\alpha^* = l/l'$，拉伸方向的伸长比为 $\alpha_1^* = \lambda_1(V_0/V)^{1/3}$，根据非压缩性条件，$\alpha_1^*\alpha_2^*\alpha_3^* = 1$；$\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = V/V_0$，因为交联网是各向同性的，故

$$\lambda_1=\alpha_1^*\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3},\qquad \lambda_2=\lambda_3=(\alpha_1^*)^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}$$

将上式代入（7-59）即得

$$\Delta A=\frac{1}{2}NkT\left[\left(\alpha^{*2}+\frac{2}{\alpha^*}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}-3\right] \tag{7-72}$$

$$f=\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial A}{\partial \alpha^*}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial \alpha^*}{\partial l}\right)_{T,V}=\frac{1}{l'}\left(\frac{\partial A}{\partial \alpha^*}\right)_{T,V}$$

$$=\frac{NkT}{l'}\left(\alpha^*-\frac{1}{\alpha^{*2}}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3} \tag{7-73}$$

根据 $A_0 l_0=V_0$，$l'=l_0(V/V_0)^{1/3}$，$N=N_0V_0$，$\alpha^*=\lambda(V/V_0)^{-1/3}$，式（7-73）可改写成

$$\sigma=\frac{f}{A_0}=N_0kT\left(\lambda-\frac{V}{V_0}\frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{7-74}$$

近年来的研究还注意到，交联网的变形不是仿射变形，特别是在较高的应变下更是如此。一般，交联点的波动要使模量减小，作为一种简单的改正，可在式（7-65）中引入一个小于 1 的校正因子 $A_\phi$

$$G=A_\phi N_0kT \tag{7-75}$$

考虑一种变形完全非仿射的极限情况，Flory 提出了一种理想的“虚幻网络”（“Phantom network”）的设想，这种交联网的相邻网链可以相互横切，完全排除交联点周围网链缠结的存在，从而使交联点的波动完全不受阻碍。在“虚幻网络”情况下

$$A_\phi=1-\frac{2}{\phi} \tag{7-76}$$

式中 $\phi$ 是交联点的功能度，即从一个交联点向外发射的网链的数目。

### 7.2.5 内能对橡胶弹性的贡献

从图 7-35 可以看到，尽管经过校正，$f_u$ 对 $\varepsilon$ 曲线与零线的偏离，即使在 200% 伸长率以下，仍然超过实验外推的误差。那么，问题出在什么地方呢？

实际上，维持体积不变进行实验是有困难的。首先，忽略橡胶拉伸时的体积变化是一种近似，因为橡皮的泊松比 $\nu$ 并不等于 0.5，只是接近 0.5 而已，其次，在改变温度时，橡胶不可避免地要发生热膨胀，为了保持实验时体积不变，必须外加流体静压力抑制橡胶变形时的体积膨胀，这就给实验带来了很大的困难。事实上，实验通常是在维持压力不变的情况下进行的，就是说，热力学公式是在等容的条件下推导出来的，然而大多数实验数据是在等压条件下获得的，因而得到的 $f_u$ 值与定义的 $(\partial u/\partial l)_{T,V}$ 是有出入的。

更重要的是，理论上的分析表明，实际高弹体变形时必定会引起内能的改变。因为作为实际的高弹体，分子链的内旋转并不是完全自由的，内旋转位能曲线不是水平直线，顺式、反式和左右式构象的位能也不相等，因此，在拉伸作用下，发生分子链伸展的构象变化时，不可避免地要引起内能的变化，也就是说，实际高弹体的内能对弹性的贡献并不为零。

由式（7-49）和（7-50）可知，内能变化对张力的贡献 $f_u$ 所占的比例为

$$\frac{f_u}{f}=1-\frac{f_s}{f}=1-\frac{T}{f}\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}=1-\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T}\right)_{l,V} \tag{7-77}$$

根据上式，在 $l,V$ 不变时直接测量张力与温度关系可以求出 $f_u/f$。但是因为恒容实验的困

难，还需通过进一步交换，找到较便于实验测量的关系。

由式（7-66）和（7-69）可以得到

$$f=A_0\sigma=A_0N_0kT\left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}}\right)\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{7-78}$$

式中 $A_0$ 为试样起始截面积，$\overline{h^2}$ 是网链的均方末端距，与体积有关，$\overline{h_0^2}$ 是高斯链的均方末端距，它与温度有关。上式取对数，并当 $l,V$ 不变时对 $\ln T$ 求导可得

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T}\right)_{l,V}=1-\left(\frac{\partial \ln \overline{h_0^2}}{\partial \ln T}\right)_{l,V} \tag{7-79}$$

将式（7-79）代入式（7-77）可得

$$\frac{f_u}{f}=\left(\frac{\partial \ln \overline{h_0^2}}{\partial \ln T}\right)_{l,V} \tag{7-80}$$

上式的物理意义是，内能的贡献大小直接与高斯链的均方末端距随温度的变化有关，均方末端距的大小与链中反式构象和左、右式构象的含量有关，反式异构体的含量增加，$\overline{h_0^2}$增大，而左、右式含量增加则使 $\overline{h_0^2}$ 减小。由于反式和左、右式构象的位能不等，因而温度变化将引起各种构象在链中含量的变化，结果导致均方末端距的变化和内能的变化。试样拉伸时，也是改变各种构象的含量，其效果与改变温度一样。

$\partial \ln \overline{h_0^2}/\partial \ln T$ 的值可以选择不同 $\theta$ 温度的 $\theta$ 溶剂，用光散射法进行测量，也可以用粘度法来测量。用粘度法时，可根据 $[\eta]_\theta=\Phi_0\frac{(\overline{h_0^2})^{3/2}}{M}$ 得到

$$\frac{\partial \ln \overline{h_0^2}}{\partial \ln T}=\frac{2}{3}\left(\frac{\partial \ln[\eta]_\theta}{\partial \ln T}\right) \tag{7-81}$$

代入式（7-80）得

$$\frac{f_u}{f}=\frac{2}{3}\left(\frac{\partial \ln[\eta]_\theta}{\partial \ln T}\right) \tag{7-82}$$

在不同温度的 $\theta$ 溶剂下测量高分子溶液的特性粘度 $[\eta]_\theta$ 即可计算 $f_u/f$。表 7-15 给出了若干高聚物的 $\overline{h_0^2}$ 随温度变化的数据。

**表 7-15　几种高聚物的 $\overline{h_0^2}$ 随 T 的变化**

| 高聚物 | 温度范围(℃) | $\frac{d \ln \overline{h_0^2}}{dT}\times 10^3$ | $\frac{f_u}{f}=T\frac{d \ln \overline{h_0^2}}{dT}$ |
|---|---|---|---|
| 聚乙烯 | 140—190 | −1.0(±0.1) | −0.45(180℃) |
| 聚苯乙烯（无规） | 120—170 | 0.37 | 0.16(150℃) |
| | 6.6—58.6 | 0.44 | 0.14( 50℃) |
| 聚异丁烯 | 20—95 | −0.08(±0.06) | −0.03( 50℃) |
| 聚1-丁烯（无规） | 140—200 | 0.50(±0.04) | 0.21(150℃) |
| （等规） | 140—200 | 0.09(±0.07) | 0.04(150℃) |
| 聚二甲基硅氧烷 | 30—100 | 0.78(±0.06) | 0.25( 50℃) |
| 聚环氧乙烷 | 30—90 | 0.23(±0.02) | 0.07( 50℃) |
| 天然橡胶 | −20—+25 | 0.41(±0.04) | 0.13( 50℃) |

热弹性实验大多数均绕过恒容的难关，采用恒压测量，在这种情况下可以得到更精确的 $f_u/f$ 值。为此，必须将式（7-74）中 $(\partial f/\partial T)_{l,V}$ 变换成 $(\partial f/\partial T)_{l,p}$，它们的关系是

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}=\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,P}+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{l,V}\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{T,l} \tag{7-83}$$

将上式代入式（7-77），则

$$\frac{f_u}{f}=1-\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T}\right)_{P,l}-\frac{T}{f}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{l,V}\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{T,l} \tag{7-84}$$

令等温体压缩系数 $K=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{f,T}$；等温线压缩系数 $K'=-\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_{f,T}$；体膨胀系数 $\beta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{f,P}$ 则有（对于似橡胶体，$K=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{f,T}\approx\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{l,T}$，

$$\beta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{f,P}\approx\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{l,P}\Big)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{l,V}=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{l,T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{l,P}=-\frac{\beta}{K}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{T,l}=\left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_{T,P}\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_{T,f}=-K'l\left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_{T,P}$$

代入（7-84）得

$$\frac{f_u}{f}=1-\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T}\right)_{P,l}-\frac{T\beta lK'}{fK}\left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_{T,P}$$

当试样形变不大时，可看作各向同性，则有 $K=3K'$，上式可改写成

$$\frac{f_u}{f}=1-\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T}\right)_{P,l}-\frac{\beta T}{3}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln l}\right)_{T,P} \tag{7-85}$$

如果试样形变较大，各向异性明显，则需引入一个因子 $A$，称为各向异性因子

$$A\equiv\frac{3K'}{K}$$

式（7-85）可写成

$$\frac{f_u}{f}=1-\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T}\right)_{P,l}-\frac{A\beta T}{3}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln l}\right)_{T,P} \tag{7-86}$$

表 7-16 给出若干高弹体的热弹性数据。

**表 7-16 几种高弹体的热弹性数据（参考温度30°C）**

| 高聚物 | $(\beta/3)\times10^4$（厘米/厘米/℃） | $f_u/f$ |
|---|---|---|
| 乙丙共聚物 | 2.5 | 0.04 |
| 四氟乙烯-全氟丙烯共聚物 | 3.0 | 0.05 |
| 丁苯橡胶 | 2.9 | -0.12 |
| 丁腈橡胶 | 2.6 | 0.03 |
| 顺丁橡胶 | 2.1 | 0.10 |
| 天然橡胶 | 2.2 | 0.18 |
| 聚丙烯酸-2-羟基丙酯 | 2.8 | -0.53(120℃) |
| 聚丙烯酸异丁酯 | 2.4 | -0.42(120℃) |
| 聚甲基丙烯酸异丁酯 | 2.2 | 0.02(120℃) |

从表 7-15 中可以看到，非晶聚乙烯的内能贡献是很大的负值，−0.45，这一事实可以从聚乙烯的链结构特征得到解释。对于聚乙烯来说，链成全反式构象时，分子链具有最高的空间伸展，而构象能则最低，链中的部分碳碳键取旁式构象时，分子链的末端距减小，但由于 $-CH_2-$ 基团之间的推斥作用，将使位能升高。拉伸非晶态聚乙烯试样时，链末端

距增大，分子链由无规线团伸展，部分旁式构象转为反式，使构象能减小，这就是聚乙烯的 $f_u/f$ 实验值成为负型的理想代表的原因。这种物理图形同样可以用来解释聚乙烯分子的无扰尺寸随温度升高而减小的实验事实，因为附加的热能增加了高能态旁式构象的含量。

另一个典型的代表是聚二甲基硅氧烷，其内能的贡献是大的正值，达 0.25（见表 7-15）。对此，同样可以从聚二甲基硅氧烷的链结构特征得到解释。聚二甲基硅氧烷分子主链骨架由硅和氧原子交替连接而成，由于 Si—O 键比较长，而 Si—O—Si 键角又特别大，主链取反式构象时，可以减小主体推斥作用（侧基 $-CH_3$ 可被置于强烈相互作用的距离之外），因而聚二甲基硅氧烷链取全反式构象时，构象能也最低。然而，因为 Si—O—Si 和 O—Si—O 两种键角大小不等，得取全反式构象的聚二甲基硅氧烷链空间伸展程度很低（见图 7-48），所以拉伸聚二甲基硅氧烷试样时，必然使其分子链的旁式构象含量增加，从而使构象能升高，因而内能的贡献为正值。

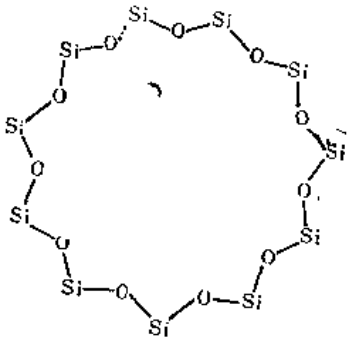


图 7-48 取全反式构象的聚二甲基硅氧烷主链骨架示意图

表 7-17 列出三个高聚物在不同溶剂和不同溶胀程度时的 $f_u/f$ 值，可以看到，内能贡献的大小基本上与交联网的溶胀程度无关。这一结果表明，内能贡献与分子间的相互作用无关，或者说内能贡献是分子内的。

另外，当把用热弹性方法测得的各种聚合物的交联网网链的无扰尺寸的温度系数值，与用粘度法测得的溶液中孤立链的相应值相比较时，发现数据非常一致（见表 7-18），这又从另一角度进一步支持了关于内能贡献的大小与分子间相互作用无关的结论。

另一些实验事实还证明，内能贡献的大小也与交联条件、交联程度、变形的类型和程度以及稀释剂在交联网中的存在与否无关。

**表 7-17 稀释剂对 $f_u/f$ 的影响**

| 聚合物 | 稀释剂 | $\phi_2^a$ | $f_u/f$ |
|---|---|---|---|
| 聚乙烯 | 无 | 1.00 | −0.42(±0.04) |
| | 壬二酸乙基己酯 | 0.80—0.30 | −0.44(±0.10) |
| | $n$-$C_{30}H_{62}$ | 0.50 | −0.64 |
| | $n$-$C_3H_{66}$[b] | ~0.30 | −0.50(±0.06) |
| 天然橡胶 | 无 | 1.00 | 0.17(±0.03) |
| | $n$-$C_{16}H_{34}$ | 0.98—0.31 | 0.18(±0.04) |
| | $n$-$C_{10}H_{22}$ | 0.65—0.36 | 0.13(±0.01) |
| | 石腊油 | 0.40 | 0.19(±0.02) |
| | 十氢萘[b] | 0.20 | 0.14(±0.02) |
| 反式聚异戊二烯 | 无 | 1.00 | −0.10(±0.05) |
| | 石腊油 | 0.40 | −0.13(±0.02) |
| | 十氢萘[b] | ~0.18 | −0.20(±0.04) |

a. $\phi_2$ 是高聚物在溶胀交联网中的体积分数

b. 溶胀平衡

表 7-18　交联网的热弹性测量和孤立链的粘度测量所得 $d\ln \overline{h_0^2}/dT$ 值之比较

| 聚　合　物 | $10^4 d\ln \overline{h_0^2}/dT$ | |
|---|---|---|
| | $f$-$T$ | $[\eta]$-$T$ |
| 聚乙烯 | −1.05(±0.10) | −1.10(±0.07) |
| | | −1.09(±0.04) |
| | | −0.8(±0.1) |
| 全同聚 1-戊烯 | 0.34(±0.04) | 0.52(±0.06) |
| 无规聚苯乙烯 | 0.37(±0.08) | 0.44(±0.1) |
| 聚异丁烯 | −0.27(±0.1) | −0.28(±0.06) |
| 聚环氧乙烷 | 0.23(±0.02) | 0.2(±0.2) |
| 聚二甲基硅氧烷 | 0.59(±0.14) | 0.52(±0.20) |

### 7.2.6　橡胶弹性与交联网结构的关系

*表征交联网结构的几个参数及其相互关系*　除了网链的总数 $N$ 和网链密度(即单位体积中的网链数) $N_0=N/V_0$ 外，交联点数目 $\mu$ 或交联点密度 $\mu/V_0$，也常被用来表征交联网。对于一个完善的交联网（没有端链和封闭链圈），它们之间的定量关系显然依赖于交联点的功能度 $\phi$，从图 7-49 中画出的两个简单的完善交联网例子，不难得出

$$\phi\mu=2N \tag{7-87}$$

网链的平均分子量 $\overline{M_c}$ 是另一个交联网的表征参数，它与网链密度的关系为

$$\overline{M_c}=\rho_2/N_0 \tag{7-88}$$

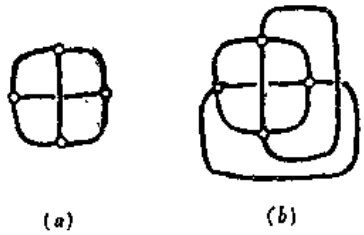
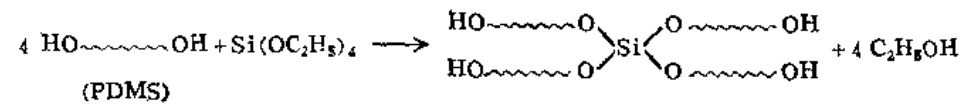



图 7-49　交联点功能度分别为三(a)和四(b)的简单的完善交联网的示意图

*模型交联网的制备*　以往用以研究的交联网一般是由未加控制的方法制备的，产生交联网的结构一般是高度无规的，其交联点的数目和位置基本上是未知的，并且含有对弹性没有贡献的端链和封闭链圈，限制了橡胶弹性理论研究工作的深入。七十年代末期，J. E. Mark 等人用新的合成技术，制备了一系列具有较简单的指定结构的交联网，为定量地开展有关实验研究创造了条件。

例如，他们选用带有羟端基的线型聚二甲基硅氧烷（PDMS）为原料，用原硅酸乙酯作为末端联结剂，交联反应开始为




进一步反应可以得到交联功能度为 4 的较完善的交联网。在交联前测量 PDMS 的平均分子量 $\overline{M_n}$ 和分子量分布，交联网的结构便确定了，其 $\overline{M_c}=\overline{M_n}$，$\phi=4$。同样的方法也可以制备 $\phi=3$的PDMS 交联网。也可以用三功能团异氰酸酯联结羟端基聚醚链的方法制备 $\phi=3$ 的聚氨酯交联网。

类似地，以带有烯端基的 PDMS 为原料，用多功能团硅烷进行末端联结，也成功地制备了交联点功能度从 3 到 11 的 PDMS 交联网，并尝试制备了 $\phi$ 高达 37 的交联网。

Mooney-Rivlin方程　M. Mooney和R. S. Rivlin从橡胶的宏观弹性行为出发，进行唯象学处理，得到橡胶的应力与拉伸比之间的一个半经验方程

$$\sigma/(\lambda-1/\lambda^2)=2C_1+2C_2\lambda^{-1} \tag{7-89}$$

式中 $C_1$ 和 $C_2$ 是常数。按照这个方程，以 $\sigma/(\lambda-1/\lambda^2)$ 对 $1/\lambda$ 作图应得到一斜直线，截距为 $2C_1$，斜率为 $2C_2$。而按统计理论得到的关系式（7-61），$\sigma/(\lambda-1/\lambda^2)$对$1/\lambda$图应是一水平线。实验事实证明，当拉伸比在1到2之间，更好的近似是Mooney-Rivlin方程（见图7-50），即后者更好地描述了橡胶弹性模量的伸长比依赖性。常数 $C_1$ 和 $C_2$ 本无明确的物理意义，如果与统计理论对比，$C_1$ 与弹性模量有关，而 $C_2$ 则可作为对统计理论偏差的一种量度（在统计理论中，相当于 $C_2=0$）。

交联网的弹性模量与其结构的关系　用上述方法制备的模型交联网，具有比较简单明确的结构，已广泛用作检验橡胶弹性理论的定量关系。

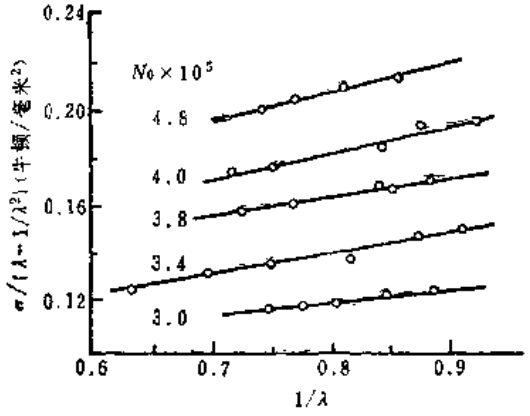



图7-50　30°C时 PDMS 交联网的 Mooney-Rivlin 图

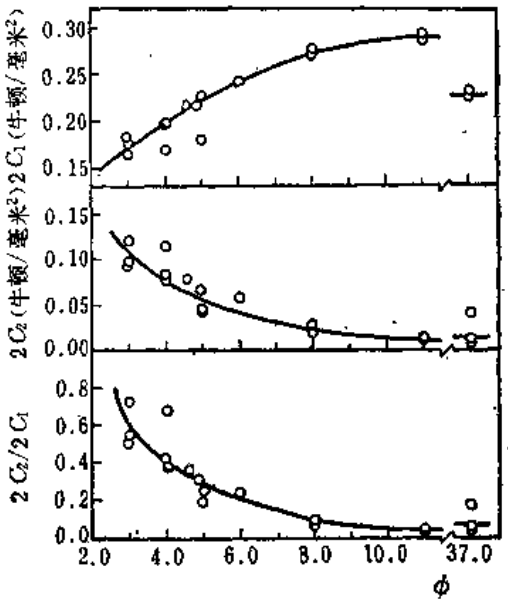



图7-51　交联点功能度对 $2C_1$、$2C_2$ 和 $2C_2/2C_1$ 的影响

图7-51显示了交联点功能度对交联网弹性的影响。可以看到，模量 $2C_1$ 随交联点功能度 $\phi$ 的增加而升高，这与理论关系式（7-75）和（7-76）所预言的结果相符，表示交联点功能度增大，交联网中网链受到更大的束缚；当 $\phi$ 足够大时，$2C_1$ 可接近于仿射变形的模量值；而当 $\phi$ 较小时，由于交联点在交联网中埋藏的牢固程度下降，交联网变形引起的交联点的波动将使非仿射变形的成分增加，而使橡胶模量减小。$2C_2$ 以及 $2C_2/2C_1$ 对 $\phi$ 的图显示出的 $2C_2$ 随 $\phi$ 的减小而增加正是这种非仿射变形引起的对统计理论的偏差的反映。

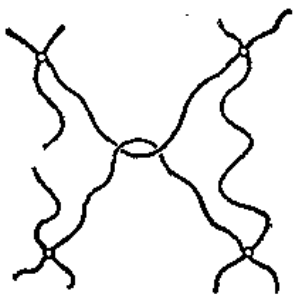


图7-52　“圈套”链间缠结示意图

制备的模型交联网具有已知的结构参数，可以由统计理论预计其弹性模量值，并直接与实测值相比较。有些结果非常一致，但另一些结果实测值明显偏大，它可能与交联网含有如图7-52所示的一类永久链缠结点有关。这些永久缠结点起了附加交联

点的作用。

为了消除或减少交联网中的永久链缠结点，可在交联前用拉伸使链取向或用溶解的方法使分子链分离开来，交联后再移去拉伸力或溶剂，这两种方法均得到了具有较简单拓扑结构的交联网。对这些交联网进行测量所得的结果证明，这类交联网确实具有较简单的弹性行为。

某些实验结果与理论不符的情况仍然存在，这一课题尚未完全解决。由于弹性模量与结构的关系具有基础的重要性，近来这一领域中进行着大量的研究工作。

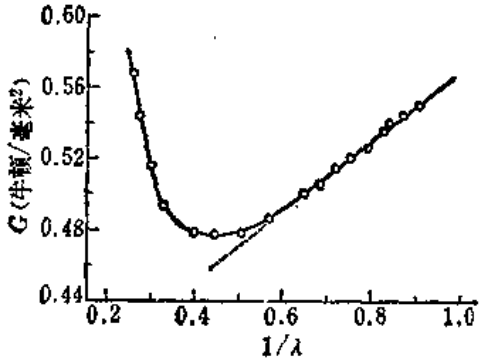



图 7-53　25°C未填充天然橡胶交联网的模量对伸长比倒数作图

高伸长区的非高斯效应与应变诱发结晶　从图 7-45 我们已经看到，在高伸长区，橡胶的应力急剧增大，与统计理论发生较大的偏差。这种偏差在图 7-53 中表现得更明显，橡胶的模量在高伸长时大幅度增加。这一性质对橡胶的强度和韧性是十分重要的，因而在分子水平上考察其起因成了长期争论的课题。

原先较普遍接受的看法是由于网链接近极限伸长，使高斯函数不再适用，造成对理论的偏离，即所谓非高斯效应。但是，后来注意到，模量在高伸长区大幅度增加通常仅在发生应变诱发结晶的交联网中观察到。为了澄清有关事实，需要研究非结晶性交联网。可是以往得到的非晶交联网一般不能给出区别两种解释所必需的足够大的变形，因而所得结果不能令人信服。

J. E. Mark 等人用平均分子量分别为几百和 1 万多的两种 PDMS 的混合物，通过末端联结方法制备了一种双模交联网 (bimodal network)，其中，长链 PDMS 可推迟断裂过程，使交联网具有很高的可伸长性，而短链 PDMS 则可以充分地表现其有限的可伸长性对交联网弹性行为的影响。这种双模交联网的一些典型的结果汇总于图 7-54，其大伸长时的模量升高比天然橡胶和顺式聚丁二烯交联网要小得多，并且与温度无关，这与按链的有限可伸长性的情况的预言相符。

对典型结晶性交联网的类似观察，得到了很不相同的结果。图 7-55 是顺-1,4-聚丁二烯交联网的实验数据。其中，较低温度下，模量在高伸长时大幅度上升，然而随着测量温度的升高，模量上升的幅度逐渐减小，最后消失。这一结果有力地证明，这里的模量上升是应变诱发结晶的结果。随着测量温度的升高，应变诱发结晶作用受到抑制，最后完全不能发生。

在不同溶胀程度下观察上述两类交联网的模量随伸长的变化情况，也得到类似的结论。随着溶胀度的增加，结晶性交联网的模量上升逐渐减小，到溶胀度足够高时消失，而非晶交联网的模量上升与溶胀度大小无关。

从这些实验事实可以得出结论：结晶性聚合物（如天然橡胶和顺-1，4-聚了二烯交联网）中观察到的模量在高伸长时的上升主要是（如果不完全是）由于应变诱发结晶引起的；而在非晶 PDMS 模型交联网中，它显然是由于非高斯效应所致。

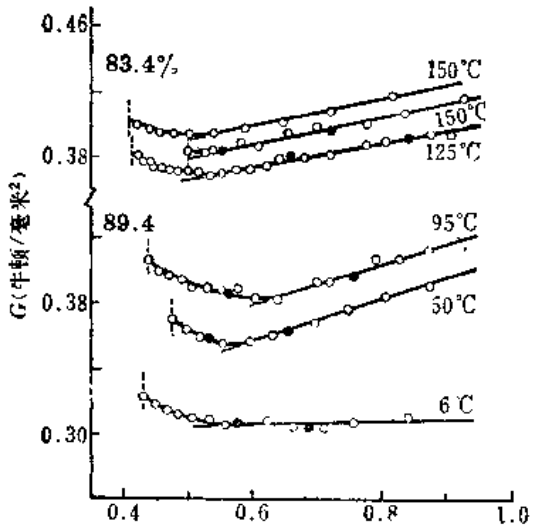



图 7-54 PDMS 双模交联网的 $G\sim1/\lambda$ 图

图上标出百分数为短链的摩尔含量，实心圆点系弹性可逆性的校验点，虚竖线标出了断裂位置

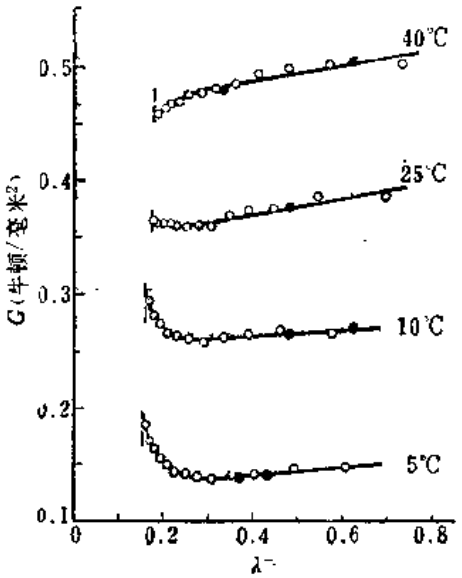



图 7-55 高结晶性顺-1,4-聚丁二烯交联网的 $G\sim1/\lambda$ 图

曲线沿纵坐标任意移动以避免互相交叠

### 7.2.7 橡胶的极限性质

在这里极限性质主要是指极限强度、最大伸长率和断裂行为，它们是橡胶材料使用性能中的最重要的指标，研究它们与交联网的各种结构因素的关系，无疑是有重要的实际意义的。

结晶对橡胶极限性质的影响　前面已经看到，结晶性交联网的应变诱发结晶作用，可引起应力应变曲线的急剧升高，有利于提高其极限性质。表 7-19 给出一组典型的定量数据，说明这一影响。温度升高，抑制了应变诱发结晶作用，使拉伸顺-1,4-聚丁二烯交联网的结晶度降低，结果其极限性质降低。

表 7-19 不同温度下顺-1,4-聚丁二烯交联网的极限性质

| $T$(℃) | 模量开始上升的拉伸比 $\lambda_u$ | 极限性质 | |
|---|---|---|---|
| | | 模量的最大上升% | 断裂拉伸比 $\lambda_b$ |
| 5 | 3.27 | 54.2 | 6.64 |
| 10 | 3.48 | 30.1 | 6.22 |
| 25 | 4.03 | 4.3 | 5.85 |
| 40 | — | 0.0 | 5.68 |

对于应变诱发结晶作用，溶胀度增大的效应与温度升高的效应相平行，因为溶胀也抑制结晶作用。然而，对于非晶交联网，这两种变化都不重要。表 7-20 列出 PDMS 交联网

表 7-20 不同溶胀度下 PDMS 交联网的极限性质

| 溶胀交联网中高聚物的体积分数 $\phi_2$ | 断裂拉伸比 $\lambda_b$ | 断裂点的模量 $G_b$ |
|---|---|---|
| 1.00 | 4.90 | 0.0362 |
| 0.80 | 4.42 | 0.0342 |
| 0.60 | 4.12 | 0.0333 |
| 0.40 | 4.16 | 0.0336 |

的一组数据，表明 PDMS 交联网不发生应变诱发结晶，溶胀程度对其极限性质影响不大。

*端链对橡胶极限性质的影响* 端链是交联网中的不完善结构因素，对橡胶弹性没有贡献，可以预料，它们的存在，对一个高弹体的极限性质也有有害的效应。

图 7-56 是四组 PDMS 交联网的极限性质对此，可以看到，具有最高断裂强度的交联网是那些以链端选择联结方法制备的交联网，其端链的发生率最低；而以辐射（紫外光、高能电子或 $\gamma$ 射线）交联方法制备的交联网，交联点的位置是完全无规的，必然含有最多的端链，因而其断裂强度最低；由过氧化物引发交联的交联网，其断裂强度落在前两种极端之间，推测其值决定于过氧化物产生的自由基是否有足够的活性引起某些链的断裂。关于最大伸长率的测量也得到类似的结论。由于这些交联网中，端链的数目是未知的，上述观察只是半定量的。

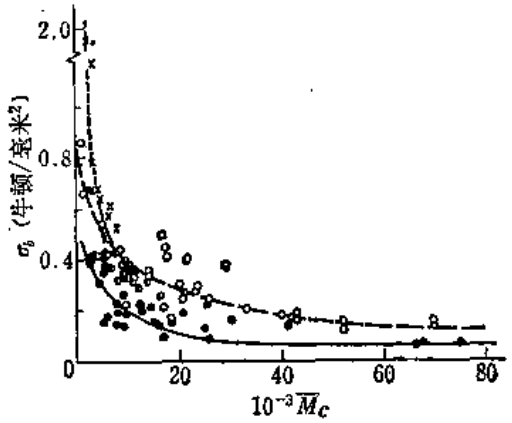



图 7-56 25°C时四功能度 PDMS 交联网的极限强度 $\sigma_b$ 对 $M_c$ 作图

×——选择交联双模交联网，圆圈——选择交联单模交联网，半黑圆圈——过氧化物交联，黑圆——辐射交联

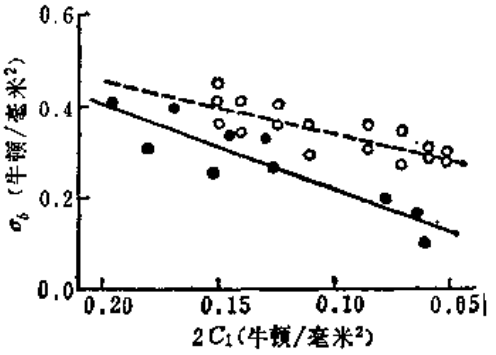



图 7-57 PDMS 四功能度交联网的断裂强度对 $2C_1$ 作图

圆圈——端链数可忽略不计，黑圆——定量引入端链，$2C_1$，减小对应于端链数目增加

为了获得更为定量的结果，用带烯端基的 PDMS 和低于理论量的四功能团末端联结剂反应的方法，制备一组带有已知端链数目的交联网，测量其极限性质，并与相同的完善交联网对比。图 7-57 是它们的断裂强度对高伸长模量 $2C_1$ 作图，含有端链的交联网的极限强度较低，最大的差别发生在高端链含量（低 $2C_1$ 值）区，与理论预言一致。对最大伸长率的观察，也得到同样的结论。

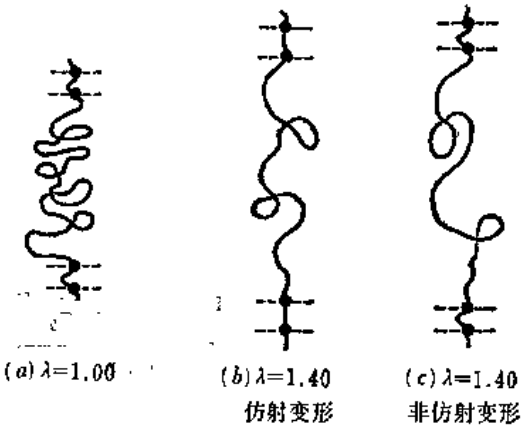



图 7-58 由一较长的链嵌接在两很短的链之间构成的理想交联网的变形效应

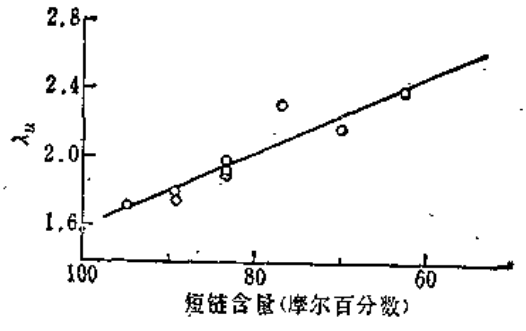



图 7-59 PDMS 交联网的组成对模量开始上升的拉伸比的影响

交联网的断裂机理　“最弱链节”理论(“Weakest-link” theory)认为交联网的断裂开始于最短的网链，因为这样的网链的可伸长性很有限。然而，用前面提到的双模交联网进行实验，检验的结果表明，最弱链节机理与实验事实不符。实验观察到，交联网中短链数目增加时，极限性质并无较大的降低。

问题在于，最弱链节理论隐含着仿射变形的假定，而在高伸长时，变形其实是非仿射的。随着伸长的增加，交联网可将增加的应变在网链中进行再分配（见图7-58），直到不存在再分配的可能为止。通常只有到这一点，链才开始断裂，进而导致高弹体的破坏。图7-59的实验数据支持这一结论。因为按照仿射变形的假定，模量开始上升的伸长比$\lambda_u$应与交联网中短链的数目无关，而图7-59中的结果显示了相反的行为。实际上是，短链的数目愈小，应变在网链中的再分配愈容易，因而导致模量上升所需要的伸长比就更大。

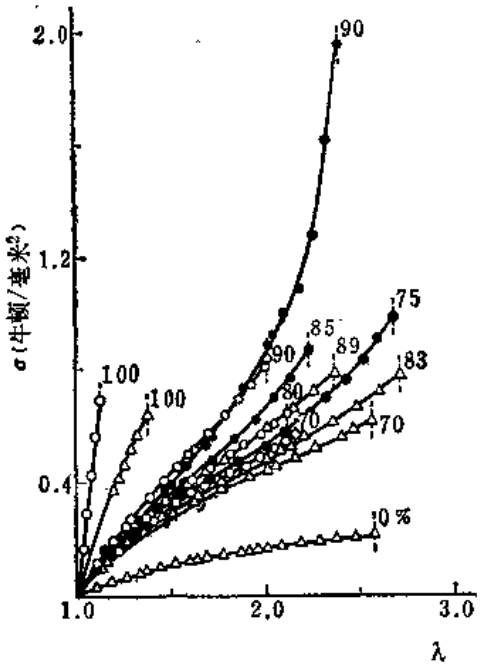



图 7-60　PDMS双模交联网的正应力对伸长比作图。长链$\overline{M}_c=1.85\times10^4$；短链$\overline{M}_c=1100$(黑三角)，660(圆圈)，和220（黑圆）。图上数字标出短链的摩尔百分数

以上研究得出一个有价值的启示：如果把大量短链引入双模交联网，则极限性质实际上将得到改善。图7-60的实验结果证实了这种想法。把不同短链含量的PDMS交联网的应力应变行为相比较时发现：全部由短链构成的交联网是脆性的，最大伸长率很小；全部由长链构成的交联网的极限强度很低；而具有适当长、短链比例的双模交联网，既有较高的断裂强度，又有较大的断裂伸长率，它们的曲线下的面积特别大，这表明破坏这些交联网需要更多的能量。

## 第三节　高聚物的力学松弛——粘弹性[15-21]

### 7.3.1　高聚物的力学松弛现象

一个理想的弹性体，当受到外力后，平衡形变是瞬时达到的，与时间无关；一个理想的粘性体，当受到外力后，形变是随时间线性发展的；而高分子材料的形变性质是与时间有关的，这种关系介于理想弹性体和理想粘性体之间（见图7-61），因此高分子材料常被称为粘弹性材料。粘弹性是高分子材料的另一个重要的特性。

高聚物的力学性质随时间的变化统称为力学松弛，根据高分子材料受到外部作用的情况不同，可以观察到不同类型的力学松弛现象，最基本的有蠕变、应力松弛、滞后和力学损耗等。下面分别进行讨论。

1．蠕变

所谓蠕变，就是指在一定的温度和较小的恒定外力（拉力、压力或扭力等）作用下，材

料的形变随时间的增加而逐渐增大的现象。例如软聚氯乙烯丝（含增塑剂）钩着一定重量的砝码，就会慢慢地伸长，解下砝码后，丝会慢慢缩回去，这就是聚氯乙烯丝的蠕变现象。图 7-6 2就是描写这一过程的蠕变曲线，其中 $t_1$ 是加荷时间，$t_2$ 是释荷时间。

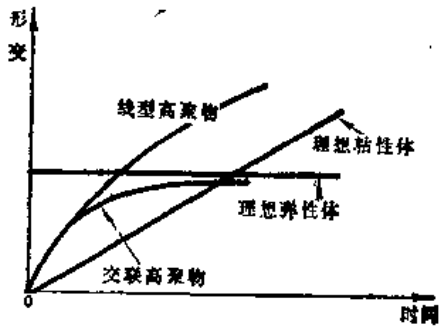



图 7-61　不同材料在恒应力下形变与时间的关系

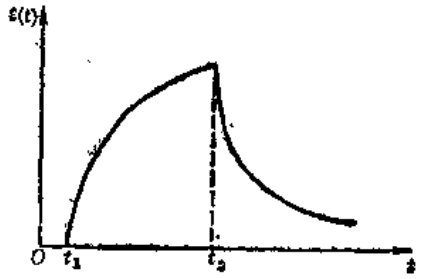


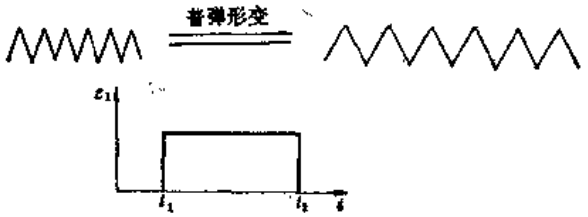

图 7-62　蠕变曲线

从分子运动和变化的角度来看，蠕变过程包括下面三种形变。

当高分子材料受到外力作用时，分子链内部键长和键角立刻发生变化，这种形变量是很小的，称为普弹形变，用 $\varepsilon_1$ 表示

$$\varepsilon_1=\frac{\sigma}{E_1}$$

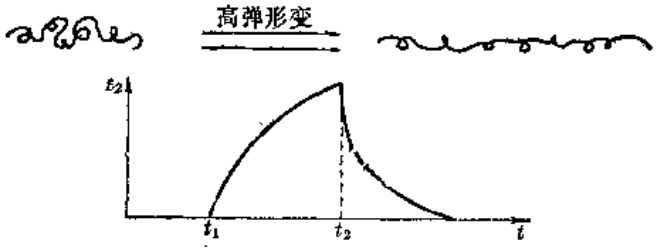
其中 $\sigma$ 是应力，$E_1$ 是普弹形变模量。外力除去时，普弹形变能立刻完全回复，因而可示意表示如下：




高弹形变是分子链通过链段运动逐渐伸展的过程，形变量比普弹形变要大得多，但形变与时间成指数关系

$$\varepsilon_2=\frac{\sigma}{E_2}(1-e^{-t/\tau})$$

式中 $\varepsilon_2$ 即高弹形变，$\tau$ 是松弛时间（或称推迟时间），它与链段运动的粘度 $\eta_2$ 和高弹模量 $E_2$ 有关，$\tau=\eta_2/E_2$。外力除去时，高弹形变是逐渐回复的。

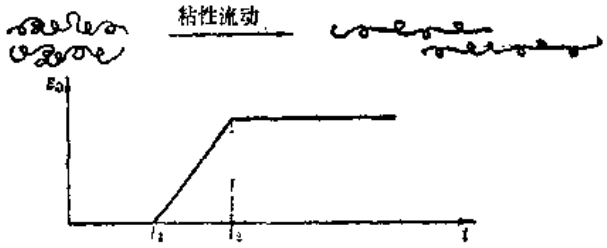



分子间没有化学交联的线形高聚物，则还会产生分子间的相对滑移，称为粘性流动，用

符号 $\varepsilon_3$ 表示，

$$\varepsilon_3=\frac{\sigma}{\eta_3}t$$

式中 $\eta_3$ 是本体粘度。外力除去后粘性流动是不能回复的，因此普弹形变 $\varepsilon_1$ 和高弹形变 $\varepsilon_2$ 称为可逆形变，而粘性流动 $\varepsilon_3$ 称为不可逆形变。




高聚物受到外力作用时以上三种形变是一起发生的，材料的总形变为

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3=\frac{\sigma}{E_1}+\frac{\sigma}{E_2}(1-e^{-t/\tau})+\frac{\sigma}{\eta_3}t \qquad (7\text{-}90)$$

三种形变的相对比例依具体条件不同而不同。

在玻璃化温度以下链段运动的松弛时间很长（$\tau$ 很大），所以 $\varepsilon_2$ 很小，分子之间的内摩擦阻力很大（$\eta_3$ 很大），所以 $\varepsilon_3$ 也很小，主要是 $\varepsilon_1$，因此形变很小；在玻璃化温度以上，$\tau$ 随着温度的升高而变小，所以 $\varepsilon_2$ 相当大，主要是 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$，而 $\varepsilon_3$ 比较小；温度再升到粘流温度以上，不但 $\tau$ 变小，而且体系的粘度也减小，$\varepsilon_1$、$\varepsilon_2$ 和 $\varepsilon_3$ 都比较显著。由于粘性流动是不能回复的，因此对线形高聚物来说，当外力除去后总会留下一部分不能回复的形变，称为永久形变。

图 7-63 是线型的高聚物在 $T_g$ 以上的蠕变曲线和回复曲线，曲线上标出了各部分形变的情况。如果 $t_2-t_1=t\gg\tau$，则 $e^{-t/\tau}\to 0$，$\varepsilon_3\to\varepsilon_\infty$（平衡高弹形变），即只要加荷时间比高聚物的松弛时间长得多，则在加荷期间，高弹形变已充分发展，达到平衡高弹形变，因而蠕变曲线的最后部分可以认为是纯粹的粘流形变，由这段曲线的斜率 $\Delta\varepsilon/\Delta t=\sigma/\eta_3$，可以计算材料的本体粘度 $\eta_3$，或者由回复曲线得到 $\varepsilon_3$ 值，然后按 $\eta_3=\sigma(t_2-t_1)/\varepsilon_3$ 计算。

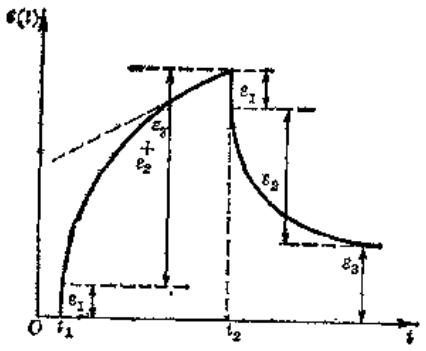



图 7-63 线型高聚物的蠕变曲线

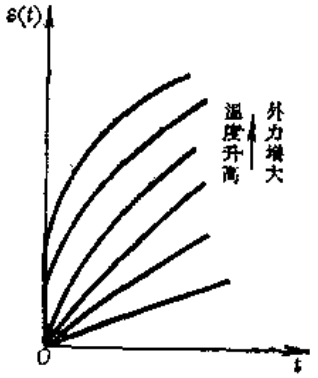



图 7-64 蠕变与温度和外力关系示意图

蠕变与温度高低和外力大小有关（图 7-64），温度过低，外力太小，蠕变很小而且很慢，在短时间内不易觉察；温度过高、外力过大，形变发展过快，也感觉不出蠕变现象；在

适当的外力作用下，通常在高聚物的 $T_g$ 以上不远，链段在外力下可以运动，但运动时受到的内摩擦力又较大，只能缓慢运动，则可观察到较明显的蠕变现象。

各种高聚物在室温时的蠕变现象很不相同，了解这种差别，对于材料实际应用非常重要。对各种材料的蠕变现象的研究，将帮助我们合理地选择适当的材料。图 7-65 是几种高聚物在 23℃ 时的蠕变曲线，可以看出，主链含芳杂环的刚性链高聚物，具有较好的抗蠕变性能，因而成为广泛应用的工程塑料，可用来代替金属材料加工成机械零件。对于蠕变比较严重的材料，使用时则需采取必要的补救措施。如硬聚氯乙烯有良好的抗腐蚀性能，可以用于加工化工管道、容器或塔等设备，但它容易蠕变，使用时必须增加支架以防止蠕变。聚四氟乙烯是塑料中摩擦系数最小的，因而具有很好的自润滑性能，可是由于其蠕变现象很严重，虽然不能做成机械零件，却是很好的密封材料。橡胶采用硫化交联的办法来防止由蠕变产生分子间滑移而造成的不可逆形变。

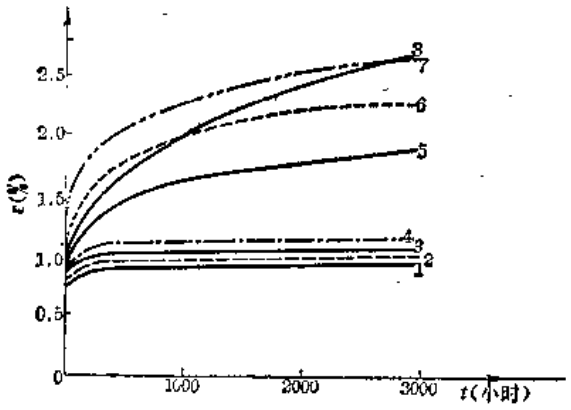



图 7-65　几种高聚物23°C时的蠕变性能比较

1——聚砜；2——聚苯醚；3——聚碳酸酯；4——改性聚苯醚；5——ABS（耐热级）；6——聚甲醛；7——尼龙；8——ABS

2．应力松弛

所谓应力松弛，就是在恒定温度和形变保持不变的情况下，高聚物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象。例如拉伸一块未交联的橡胶到一定长度，并保持长度不变，随着时间的增长，这块橡胶的回弹力会逐渐减小，这是因为里面的应力在慢慢地减小，甚至可以减小到零（图 7-66）。因此想用未交联的橡胶来作传动带是不可想象的。此时，应力与时间也成指数关系

$$\sigma=\sigma_0 e^{-t/\tau} \tag{7-91}$$

式中 $\sigma_0$ 是起始应力，$\tau$ 是松弛时间。

高聚物中的应力为什么会松弛掉呢？其实应力松弛和蠕变是一个问题的两个方面，都反映高聚物内部分子的三种运动情况。当高聚物一开始被拉长时，其中分子处于不平衡的构象，要逐渐过渡到平衡的构象，也就是链段顺着外力的方向运动以减少或消除内部应力。如果温度很高，远远超过 $T_g$，像常温下的橡胶，链段运动时受到的内摩擦力很小，应力很快就松弛掉了，甚至可以快到几乎觉察不到的地步。如果温度太低，比 $T_g$ 低得多，如

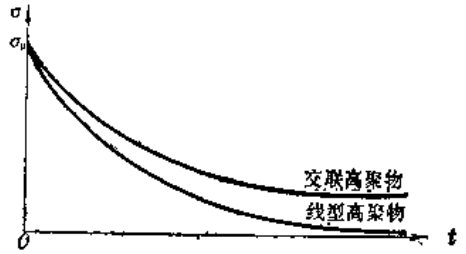



图 7-66　高聚物的应力松弛曲线

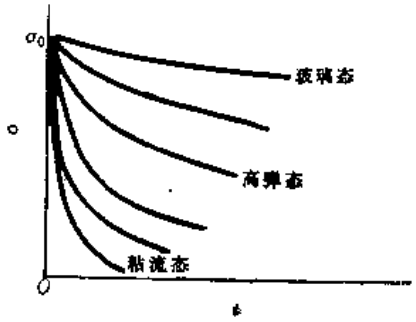



图 7-67　不同温度下的应力松弛曲线

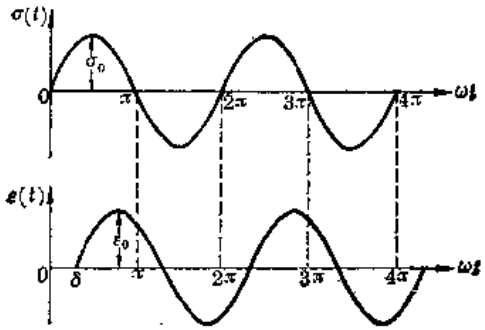
常温下的塑料，虽然链段受到很大的应力，但是由于内摩擦力很大，链段运动的能力很弱，所以应力松弛极慢，也就不容易觉察得到。只有在玻璃化温度附近的几十度范围内，应力松弛现象比较明显（图 7-67）。例如含有增塑剂的聚氯乙烯丝，用它缚物，开始扎得很紧，后来会变松，就是应力松弛现象比较明显的例子。对于交联的高聚物，由于分子间不能滑移，所以应力不会松弛到零，只能松弛到某一数值，正因为这样，橡胶制品都是经过交联的。

由于蠕变和应力松弛都与温度有关，而它们又都反映高聚物内部分子运动的情况，因而可利用蠕变和应力松弛对温度的依赖性来研究高分子的分子运动和高聚物的转变。

3．滞后现象

高聚物作为结构材料，在实际应用时，往往受到交变力（应力大小呈周期性变化）的作用。例如轮胎、传送皮带、齿轮、消振器等，它们都是在交变力作用的场合使用的。

以橡胶轮胎为例。在车辆行驶时，它上面某一部位一会儿着地，一会儿离地，受到的是一定频率的外力。它的形变也是一会儿大，一会儿小，交替地变化着的。例如汽车如果每小时行驶 60 公里，相当于在轮胎某处受到每分钟 300 次的周期性外力的作用，把轮胎的应力和形变随时间的变化记录下来，可以得到下面两条波形曲线




上面一条波形曲线用数学式来表示可写成

$$\sigma(t)=\sigma_0\sin\omega t \tag{7-92}$$

式中 $\sigma(t)$ 是轮胎某处受到的应力随时间的变化，$\sigma_0$ 是该处受到的最大应力，$\omega$ 是外力变化的角频率，$\omega=2\pi\nu$（$\nu$ 是频率），$t$ 是时间。下面一条波形曲线的数学表式是

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_0\sin(\omega t-\delta) \tag{7-93}$$

式中 $\varepsilon(t)$ 是轮胎某处的形变随时间的变化，$\varepsilon_0$ 是形变的最大值，$\delta$ 是形变发展落后于应力的相位差。高聚物在交变应力作用下，形变落后于应力变化的现象就称为滞后现象。

滞后现象的发生是由于链段在运动时要受到内摩擦力的作用，当外力变化时，链段的运动还跟不上外力的变化，所以形变落后于应力，有一个相位差。当然 $\delta$ 愈大说明链段运动愈困难，愈是跟不上外力的变化。

高聚物的滞后现象与其本身的化学结构有关，一般刚性分子的滞后现象小，柔性分子的滞后现象严重。然而滞后现象还受到外界条件的影响，如果外力作用的频率低，链段来得及运动，滞后现象很小；外力作用频率很高，链段根本来不及运动，聚合物好像一块刚硬的材料，滞后现象就很小；只有外力作用的频率不太高时，链段可以运动，但又跟不大上，才出现较明显的滞后现象。改变温度也会发生类似的影响，在外力的频率不变的情况

下，提高温度，会使链段运动加快，当温度很高时，形变几乎不滞后于应力的变化；温度很低时，链段运动速度很慢，在应力增长的时间内形变来不及发展，因而也无所谓滞后；只有在某一温度，约 $T_g$ 上下几十度的范围内，链段能充分运动，但又跟不上，所以滞后现象严重。因此增加外力的频率和降低温度对滞后现象有着相同的影响。

4. 力学损耗

当应力的变化和形变的变化相一致时，没有滞后现象，每次形变所作的功等于恢复原状时取得的功，没有功的消耗。如果形变的变化落后于应力的变化，发生滞后现象，则每一循环变化中就要消耗功，称为力学损耗，有时也称为内耗。

为什么在交变应力的作用下，高聚物会产生内耗呢？我们可以从应力-应变曲线上拉伸回缩的循环和试样内部的分子运动情况来了解损耗的原因。图 7-68a 表示橡胶拉伸-回缩过程中应力-应变的变化情况。如果应变完全跟得上应力的变化，拉伸与回缩曲线重合在一起。发生滞后现象时，拉伸曲线上的应变达不到与其应力相对应的平衡应变值，而回缩时，情况正相反，回缩曲线上的应变大于与其应力相对应的平衡应变值，在图 7-68 a 上对应于应力 $\sigma_1$，有 $\varepsilon'_1<\varepsilon''_1$。在这种情况下，拉伸时外力对高聚物体系做的功，一方面用来改变分子链段的构象，另一方面用来提供链段运动时克服链段间内摩擦所需要的能量。回缩时，伸展的分子链重新蜷曲起来，高聚物体系对外做功，但是分子链回缩时的链段运动仍需克服链段间的摩擦阻力。这样，一个拉伸-回缩循环中，有一部分功被损耗掉，转化为热。内摩擦阻力愈大，滞后现象便愈严重，消耗的功也愈大，即内耗愈大。

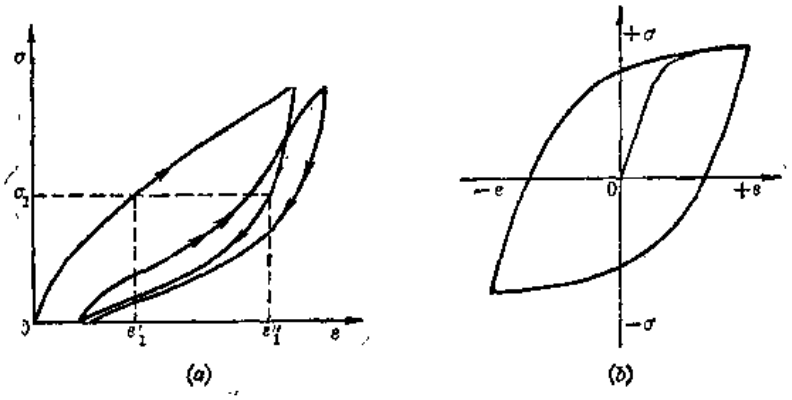



图 7-68　橡胶的拉伸-回缩循环(a)和拉伸-压缩循环(b)的应力-应变曲线

拉伸和回缩时，外力对橡胶所做的功和橡胶对外力所做的回缩功分别相当于拉伸曲线和回缩曲线下所包的面积，于是一个拉伸-回缩循环中所损耗的能量与这两块面积之差相当。橡胶的拉伸-压缩循环的应力应变曲线如图 7-68 b 所示，所构成的闭合曲线常称为“滞后圈”。滞后圈的大小恰为单位体积的橡胶在每一个拉伸-压缩循环中所损耗的功，数学上有

$$\Delta W=\oint \sigma(t)\,d\varepsilon(t)=\oint \sigma(t)\frac{d\varepsilon(t)}{dt}dt \tag{7-94}$$

将式 (7-92) 和 (7-93) 代入式 (7-88) 可得

$$\Delta W=\sigma_0\varepsilon_0\omega\int_0^{2\pi/\omega}\sin\omega t\cos(\omega t-\delta)dt$$

上式展开、积分便得

$$\Delta W = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta \tag{7-95}$$

这就是说，每一循环中，单位体积试样损耗的能量正比于最大应力 $\sigma_0$、最大应变 $\varepsilon_0$ 以及应力和应变之间的相角差的正弦。因为这个缘故，$\delta$ 又称为力学损耗角，人们常用力学损耗角正切 $\tan\delta$ 来表示内耗的大小。

内耗的大小与高聚物本身的结构有关。一些常见的橡胶品种的内耗和回弹性能的优劣，可以从其分子结构上找到定性的解释。顺丁橡胶内耗较小，因为它的分子链上没有取代基团，链段运动的内摩擦阻力较小；丁苯橡胶和丁腈橡胶的内耗比较大，因为丁苯胶有庞大的侧苯基．丁腈胶有极性较强的侧氰基．因而它们的链段运动时内摩擦阻力较大；丁基橡胶的侧甲基虽没有苯基大，也没有氰基极性强，但是它的侧基数目比丁苯、丁腈的多得多，所以内耗比丁苯、丁腈还要大。内耗较大的橡胶，吸收冲击能量较大，回弹性就较差。

高聚物的内耗与温度的关系如图 7-69 所示。在 $T_g$ 以下，高聚物受外力作用形变很小，这种形变主要由键长和键角的改变引起，速度很快，几乎完全跟得上应力的变化，$\delta$ 很小，所以内耗很小。温度升高，在向高弹态过渡时，由于链段开始运动，而体系的粘度还很大，链段运动时受到摩擦阻力比较大，因此高弹形变显著落后于应力的变化，$\delta$ 较大，内耗也大。当温度进一步升高时，虽然形变大，但链段运动比较自由，$\delta$ 变小，内耗也小了。因此，在玻璃化转变区域将出现一个内耗的极大值，称为内耗峰。向粘流态过渡时，由于分子间互相滑移，因而内耗急剧增加。

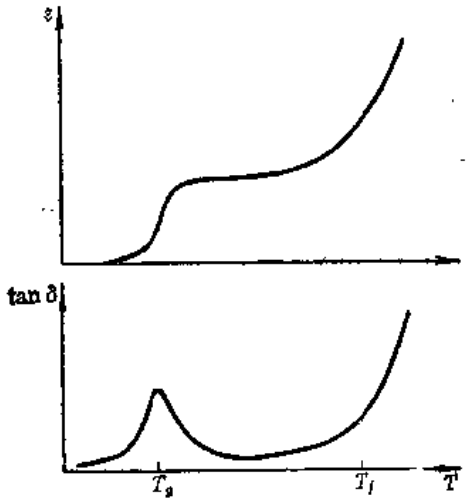



图 7-69　高聚物的形变和内耗与温度的关系

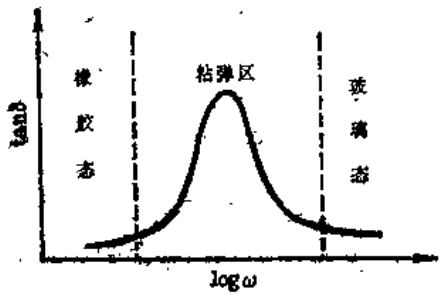



图 7-70　高聚物的内耗与频率的关系

频率与内耗的关系如图 7-70 所示。频率很低时，高分子的链段运动完全跟得上外力的变化，内耗很小，高聚物表现出橡胶的高弹性；在频率很高时，链段运动完全跟不上外力的变化，内耗也很小，高聚物显得刚性，表现出玻璃态的力学性质；只有中间区域，链段运动跟不上外力的变化，内耗在一定的频率范围将出现一个极大值，这个区域中材料的粘弹性表现得很明显。

前面讨论的蠕变和应力松弛，是静态力学松弛过程，而在交变的应力、应变作用下发生的滞后现象和力学损耗，则是动态力学松弛，因此有时也称后一类力学松弛为高聚物的动态力学性质或动态粘弹性。在这种情况下，应力和应变都是时间的函数，那么这时的弹

性模量应该怎样计算呢?

当 $\varepsilon(t)=\varepsilon_0\sin\omega t$ 时，因应力变化比应变领先一个相位角 $\delta$，故 $\sigma(t)=\sigma_0\sin(\omega t+\delta)$，这个应力表式可以展开成

$$\sigma(t)=\sigma_0\sin\omega t\cos\delta+\sigma_0\cos\omega t\sin\delta \tag{7-96}$$

可见应力由两部分组成，一部分是与应变同相位的，幅值为 $\sigma_0\cos\delta$，是弹性形变的动力；另一部分是与应变相差 90° 角的，幅值为 $\sigma_0\sin\delta$，消耗于克服摩擦阻力。如果定义 $E'$ 为同相的应力和应变的比值，而 $E''$ 为相差 90° 角的应力和应变的振幅的比值，则

$$E'=\left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right)\cos\delta \tag{7-97}$$

$$E''=\left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right)\sin\delta \tag{7-98}$$

则应力的表达式变成

$$\sigma(t)=\varepsilon_0E'\sin\omega t+\varepsilon_0E''\cos\omega t \tag{7-99}$$

因此，这时的模量也应包括两个部分，用复数模量表示如下

$$E^*=E'+iE'' \tag{7-100}$$

式中 $i=\sqrt{-1}$，$E'$ 为实数模量，$E''$ 称为虚数模量，它们与 $E^*$、$\delta$ 的关系可以清楚地表示在复平面坐标上（图 7-71），从图上或由式 (7-97)、(7-98) 可以得到

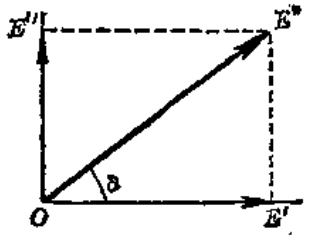


图 7-71 复数模量图解

$$\tan\delta=\frac{E''}{E'} \tag{7-101}$$

我们也可以将应力和应变写成

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_0\exp(i\omega t)$$

$$\sigma(t)=\sigma_0\exp[i(\omega t+\delta)]$$

此时复数模量为

$$E^*=\frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)}=\left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right)\exp(i\delta) \tag{7-102}$$

利用欧拉公式 $e^{i\delta}=\cos\delta+i\sin\delta$，并根据式 (7-97) 和 (7-98) 便得

$$E^*=\left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right)(\cos\delta+i\sin\delta)=E'+iE'' \tag{7-103}$$

实数模量 $E'$ 又称为贮存模量，它表示应变作用下能量在试样中的贮存，而虚数模量表示能量的损耗，通常称为损耗模量。根据式 (7-98) 可以将式 (7-95) 变换为

$$\Delta W=\pi\varepsilon_0^2E'' \tag{7-104}$$

可见单位体积试样每一周期损耗的能量与 $E''$ 有关。

在一般情况下，动态模量（又称绝对模量）按下式计算

$$E=|E^*|=\sqrt{E'^2+E''^2} \tag{7-105}$$

因为通常 $E''\ll E'$，所以也常直接用 $E'$ 作为材料的动态模量。

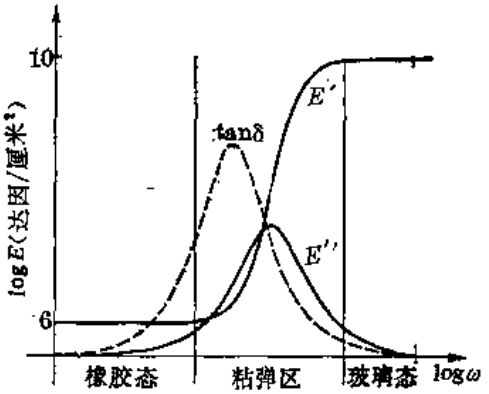


图 7-72 典型粘弹性固体的 $E'$、$E''$ 与频率的关系

复数模量与频率和温度有关。当固定温度而考虑高聚物的 $E'$ 和 $E''$ 随频率变化的情

况时，我们可以得到 $E'$ 和 $E''$ 的频率谱；而固定频率改变温度则得到温度谱。温度谱和频率谱一起统称为高聚物的力学图谱。图 7-72 给出了一个不出现流动态的典型粘弹性固体的频率谱，可以看到，在低频时，材料呈橡胶状，模量 $E'$ 较小，且在一定频率范围内不随频率变化；在高频时，材料呈玻璃态，模量 $E'$ 较高，也在一定频率范围内变化不大；在中间频率范围，材料呈现粘弹性，$E'$ 随 $\omega$ 急剧升高，$E''$ 和 $\tan\delta$ 则在粘弹区中都出现一个极大值，而在高频和低频时都很小。

### 7.3.2 粘弹性的力学模型

为了更加深刻地理解力学松弛现象，很早就有人提出了用理想弹簧和理想粘壶，以各种不同方式组合起来，模拟高聚物的力学松弛过程。这种方法的优点在于直观，并且可以从它得到力学松弛中的各数学表式。

理想弹簧（图 7-73a）的力学性质服从虎克定律，应力和应变与时间无关

$$\sigma = E\varepsilon = \frac{1}{D}\varepsilon \tag{7-106}$$

式中 $E$ 为弹簧的模量，$D$ 为柔量。

理想粘壶（图 7-73b）是在容器内装有服从牛顿流体定律的液体，应力和应变与时间有关

$$\sigma = \eta\frac{d\varepsilon}{dt} \quad 或 \quad \varepsilon = \frac{\sigma}{\eta}t \tag{7-107}$$

式中 $\eta$ 是液体的粘度，$d\varepsilon/dt$ 是应变速率。

1. Maxwell 模型

Maxwell 模型由一个理想弹簧和一个理想粘壶串联而成（图 7-74）。模型受力时，两

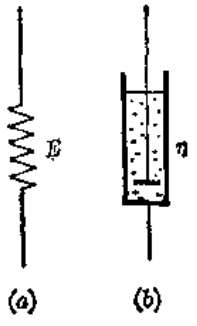



图 7-73 力学元件示意图
a 理想弹簧 b 理想粘壶

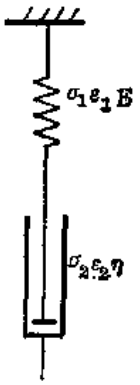



图 7-74 Maxwell 模型

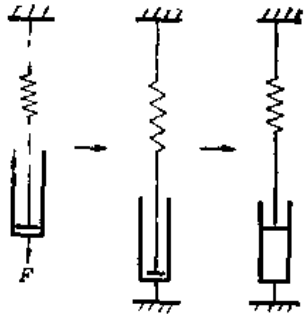



图 7-75 Maxwell 模型的蠕变过程

个元件的应力与总应力相等 $\sigma=\sigma_1=\sigma_2$，而总应变则等于两个元件的应变之和 $\varepsilon=\varepsilon_1+\varepsilon_2$，总应变速率也等于两个元件应变速率之和

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \tag{7-108}$$

将式（7-106）对时间求导后和式（7-107）一起代入式（7-108）即得

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \tag{7-109}$$

上式就是 Maxwell 模型的运动方程。

Maxwell 模型对模拟应力松弛过程（图 7-75）特别有用。当模型受到一个外力时，弹簧瞬时发生形变，而粘壶由于粘性作用，来不及发生形变，因此模型应力松弛的起始形变 $\varepsilon_0$ 由理想弹簧提供，并使两个元件产生起始应力 $\sigma_0$，随后理想粘壶慢慢被拉开，弹簧则逐渐回缩，形变减小，因而总应力下降直到完全消除为止，这与线型高聚物的应力松弛过程相符。应力松弛过程中总形变固定不变，$d\varepsilon/dt=0$，式（7-109）变成

$$\frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt}+\frac{\sigma}{\eta}=0;\quad \frac{d\sigma}{\sigma}=-\frac{E}{\eta}dt$$

当 $t=0$ 时，$\sigma=\sigma_0$，上式积分即得

$$\sigma(t)=\sigma_0 e^{-t/\tau} \tag{7-110}$$

$$\tau=\frac{\eta}{E}$$

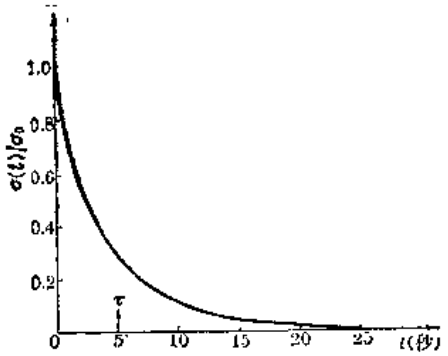



图 7-76 Maxwell模型的应力松弛曲线

$G=10^7$ 达因/厘米$^2$；　$\eta=5\times10^7$ 泊；　$\tau=5$秒

上式表示形变固定时应力随时间的变化。时间 $t$ 增加则应力 $\sigma$ 减少，当 $t\to\infty$ 时，$\sigma\to0$，所得的曲线如图 7-76 所示。当 $t=\tau$ 时 $\sigma=\sigma_0/e$，$\tau$ 称为松弛时间，表示形变固定时由于粘性流动使应力减少到起始应力的 $1/e$ 倍所需的时间。因 $\tau=\eta/E$，所以松弛时间既与粘性系数有关，又与弹性模量有关，这也说明松弛过程是弹性行为和粘性行为共同作用的结果。

应力松弛过程也可以用模量来表示。将式（7-110）除以 $\varepsilon_0$ 便得

$$E(t)=E(0)e^{-t/\tau} \tag{7-111}$$

其中 $E(0)=\sigma_0/\varepsilon_0$ 表示起始模量。

Maxwell 模型也可以用来模拟高聚物的动态力学行为。当模型受一个交变应力 $\sigma(t)=\sigma_0 e^{i\omega t}$ 作用时，其运动方程式（7-109）可以写成

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt}=\frac{\sigma_0}{E}i\omega e^{i\omega t}+\frac{\sigma_0}{\eta}e^{i\omega t}$$

在 $t_1$ 到 $t_2$ 时间区间内对上式积分，则

$$\varepsilon(t_2)-\varepsilon(t_1)=\frac{\sigma_0}{E}(e^{i\omega t_2}-e^{i\omega t_1})+\frac{\sigma_0}{i\omega\eta}(e^{i\omega t_2}-e^{i\omega t_1})$$

$$=\left(\frac{1}{E}+\frac{1}{i\omega\eta}\right)[\sigma(t_2)-\sigma(t_1)] \tag{7-112}$$

应变增量除以应力增量即复数柔量 $D^*$，由上式得

$$D^*=\frac{\varepsilon(t_2)-\varepsilon(t_1)}{\sigma(t_2)-\sigma(t_1)}=\frac{1}{E}+\frac{1}{i\omega\eta}=D-i\frac{D}{\omega\tau} \tag{7-113}$$

因此实数柔量 $D'=D$，虚数柔量 $D''=D/\omega\tau=1/\omega\eta$。应力增量除以应变增量即复数模量 $E^*$，由式（7-112）得

$$E^*=\frac{\sigma(t_2)-\sigma(t_1)}{\varepsilon(t_2)-\varepsilon(t_1)}=\frac{1}{\frac{1}{E}-\frac{i}{\omega\eta}}=\frac{E\omega\tau}{\omega\tau-i}=\frac{E\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}+i\frac{E\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{7-114}$$

因此

$$E'=\frac{E\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}\ ,\quad E''=\frac{E\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\ ,\quad \tan\delta=\frac{1}{\omega\tau}$$

按这些关系式给出的图象如图 7-77 所示，从定性上看，$E'$ 和 $E''$ 的形状是对的，但 $\tan\delta$ 的形状不对。

Maxwell 模型用于模拟蠕变过程是不成功的，它的蠕变相当于牛顿流体的粘性流动，而高聚物的蠕变则要复杂得多。Maxwell 模型也不能模拟交联高聚物的应力松弛过程。

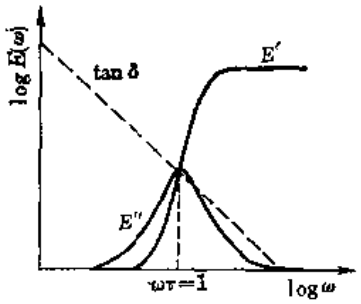



图 7-77 Maxwell 模型的动态粘弹行为

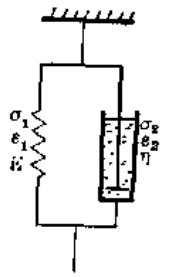


图 7-78 Voigt（或Kelvin）模型

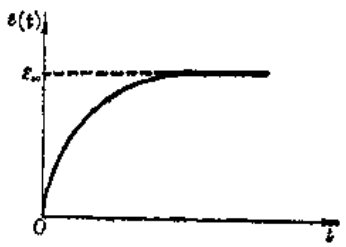



图 7-79 Voigt(或Kelvin)模型的蠕变曲线

2. Voigt（或Kelvin)模型

Voigt 模型是由一个理想弹簧和一个理想粘壶并联而成的(图 7-78)。由于元件并联，作用在模型上的应力由两个元件共同承受，尽管随着时间的延续，应力在两个元件上的分布情况不断在改变着，但始终满足 $\sigma=\sigma_1+\sigma_2$，而两个元件的应变则总是相同的，$\varepsilon=\varepsilon_1+\varepsilon_2$。因此，根据元件的方程，式 (7-106) 和 (7-107) 可以直接写出模型的运动方程

$$\sigma=E\varepsilon+\eta\frac{d\varepsilon}{dt} \tag{7-115}$$

Voigt 模型可以用来模拟交联高聚物的蠕变过程。当拉力作用在模型上时，由于粘壶的存在，弹簧不能立刻被拉开，只能随着粘壶一起慢慢被拉开，因此形变是逐渐发展的。如果外力除去，由于弹簧的回复力，使整个模型的形变也慢慢回复。这与高聚物蠕变过程的情形是一致的。在蠕变过程中，应力保持不变 $\sigma=\sigma_0$，式 (7-115) 变成

$$\frac{d\varepsilon}{\sigma_0-E\varepsilon}=\frac{dt}{\eta}$$

当 $t=0$时，$\varepsilon=0$，上式积分即得

$$\varepsilon(t)=\frac{\sigma_0}{E}(1-e^{-t/\tau})=\varepsilon(\infty)(1-e^{-t/\tau}) \tag{7-116}$$

式中 $\tau=\eta/E$，$\varepsilon(\infty)$是 $t\to\infty$ 时的平衡形变。蠕变过程的松弛时间 $\tau$ 有时称为推迟时间，表示形变推迟发生的意思。图 7-79 是 Voigt 模型的蠕变曲线。

蠕变过程也可以用蠕变柔量来表示。以起始应力 $\sigma_0$ 去除式(7-116) 便得

$$D(t)=D(\infty)(1-e^{-t/\tau}) \tag{7-117}$$

必须注意，在理想弹性体中，$E=1/D$，而在粘弹体中 $E(t)\neq 1/D(t)$，因为

$$E(t)=\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}\neq\frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}=\frac{1}{D(t)}$$

当除去应力时，$\sigma=0$，式（7-115）变成

$$E\varepsilon+\eta\frac{d\varepsilon}{dt}=0$$

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}=-\frac{E}{\eta}dt$$

当 $t=0$ 时，$\varepsilon=\varepsilon(\infty)$，上式积分即得

$$\varepsilon(t)=\varepsilon(\infty)e^{-t/\tau} \tag{7-118}$$

这是模拟蠕变回复过程的方程。

Voigt 模型也可以用来模拟高聚物的动态力学行为。当给模型的应变为 $\varepsilon(t)=\varepsilon_0 e^{i\omega t}$ 时，式（7-115）写成

$$\sigma(t)=E\varepsilon_0 e^{i\omega t}+i\omega\eta\,\varepsilon_0 e^{i\omega t} \tag{7-119}$$

于是复数模量

$$E^*=\frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)}=E+i\omega\eta \tag{7-120}$$

因此 $E'=E$，$E''=\omega\eta$。而复数柔量

$$D^*=\frac{1}{E+i\omega\eta}=\frac{D}{1+\omega^2\tau^2}-i\frac{D\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{7-121}$$

因而 $D'=D/(1+\omega^2\tau^2)$，$D''=D\omega\tau/(1+\omega^2\tau^2)$，$\tan\delta=\omega\tau$。这些关系的图象见图 7-80，$D'$ 和 $D''$ 曲线的形状是对的，$\tan\delta$ 的曲线形状仍然不对。

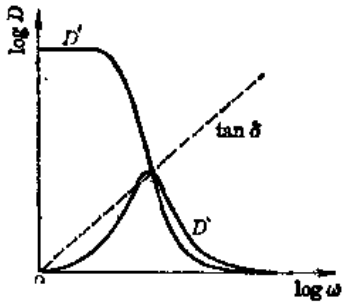



图 7-80　Voigt 模型的动态力学行为

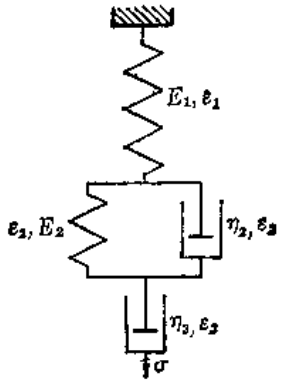



图 7-81　四元件模型

Voigt 模型显然不可能用以模拟应力松弛过程，因为有粘壶并联在弹簧上，要使模型建立一个瞬时应变，需要无限大的力。同时由于模拟蠕变过程时没有永久变形，模型也不能模拟线型高聚物的蠕变过程。

3．四元件模型

这个模型是根据高分子的分子运动机理设计的（图 7-81）。考虑到高聚物的形变是由三个部分组成的：第一部分是由分子内部键长键角改变引起的普弹形变，这种形变是瞬时完成的，因而可以用一个硬弹簧 $E_1$ 来模拟；第二部分是链段的伸展、蜷曲引起的高弹形变，这种形变是随时间而变化的，前面我们已经看到，可以用弹簧 $E_2$ 和粘壶 $\eta_2$ 并联起来去模拟；第三部分是由高分子相互滑移引起的粘性流动，这种形变是随时间线性发展的，可以用一个粘壶 $\eta_3$ 来模拟。高聚物的总形变等于这三部分形变的总和，因此模型应该把这三部分元件串联起来，构成的四元件模型可以看作是 Maxwell 模型和 Voigt 模型串联而成的。通过这样四个元件的组合，可以从高分子结构的观点出发，说明高聚物在任何情

况下的形变都有弹性和粘性存在。

用这个四元件模型来描述线性高聚物的蠕变过程特别合适。蠕变过程 $\sigma=\sigma_0$，因而高聚物的总形变

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3=\frac{\sigma_0}{E_1}+\frac{\sigma_0}{E_2}\ (1-e^{-t/\tau})+\frac{\sigma_0}{\eta_3}\ t \tag{7-90}$$

图 7-82 是四元件模型的蠕变曲线和回复曲线，以及各时刻对应的模型各元件的相应行

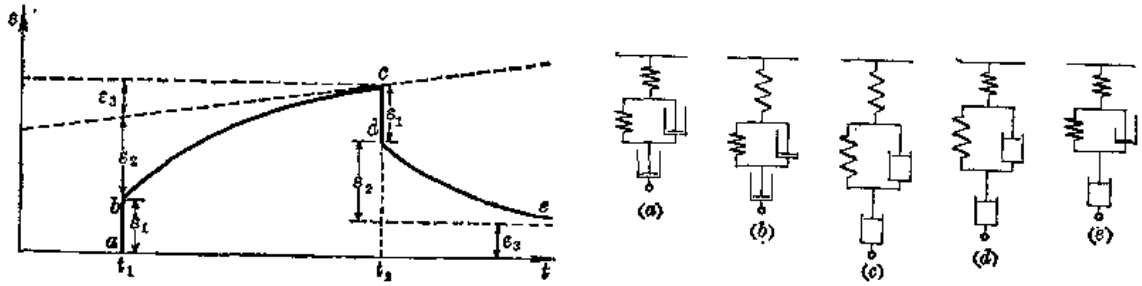



图 7-82　四元件模型的蠕变行为

为。与图 7-83 给出的天然橡胶的蠕变实验得到的蠕变曲线和回复曲线比较，可以看到，这个模型是比较成功的。

4. 多元件模型和松弛时间分布

上述诸模型虽然可以表示出高聚物粘弹行为的主要特征，但总是过分简单了一些，尤其是它们都只能给出具有单一松弛时间的指数形式的响应，而实际高聚物由于结构单元的多重性及其运动的复杂性，其力学松弛过程不止一个松弛时间，而是一个分布很宽的连续谱，为此须采用多元件组合模型来模拟。

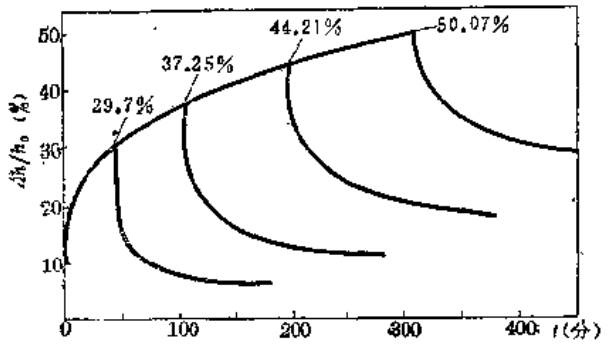



图 7-83　天然橡胶的压缩蠕变曲线

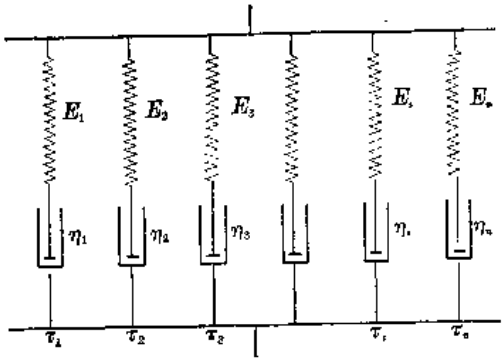



图 7-84　广义 Maxwell 模型

广义 Maxwell 模型（或称 Maxwell-Meichert 模型）是取任意多个 Maxwell 单元并联而成的（图 7-84）。让每个单元由不同模量的弹簧和不同粘度的粘壶组成，因而具有不同的松弛时间，当模型在恒定应变 $e_0$ 作用下，其应力应为诸单元应力之和，根据式 (7-110) 可以写出

$$\sigma(t)=\varepsilon_0\sum_i^n E_i e^{-t/\tau_i} \tag{7-122}$$

应力松弛模量为

$$E(t)=\sum_i^n E_i e^{-t/\tau_i}$$

图 7-85 给出了只由两个 Maxwell 单元并联组合模型的应力松弛行为，曲线出现了两

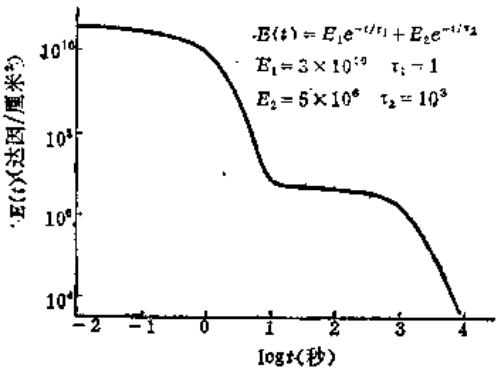



图 7-85 两个 Maxwell 单元并联组合的模型的应力松弛行为

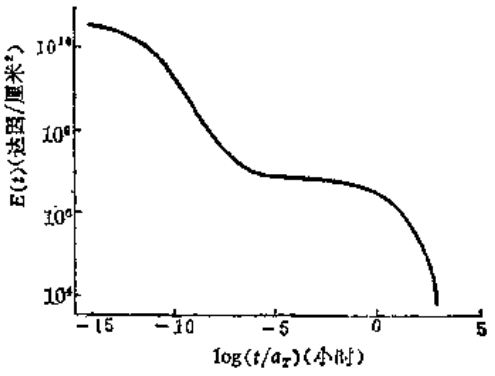



图 7-86 聚异丁烯 25°C的应力松弛叠合曲线

个转变，与图 7-86 给出的实际高聚物的应力松弛行为对照，显然比只有一个转变（见图 7-77）的 Maxwell 模型，又前进了一步。当 $n\to\infty$ 时，上式可以写成积分形式

$$E(t)=\int_0^{\infty} f(\tau)e^{-t/\tau}d\tau \tag{7-123}$$

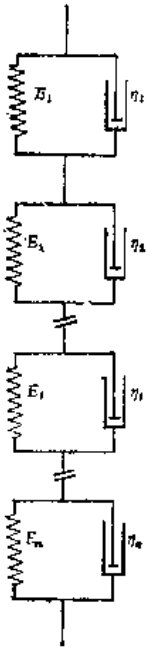


图 7-87 广义Veigt模型

其中 $f(\tau)$ 称为松弛时间谱。由于松弛时间包括的数量级范围很宽，实用上采用对数时间坐标更为方便，因此通常另外定义一个新的松弛时间谱

$$H(\tau)=\tau f(\tau) \tag{7-124}$$

则上式变为

$$E(t)=\int_0^{\infty}\frac{H(\tau)}{\tau}e^{-t/\tau}d\tau=\int_{-\infty}^{+\infty}H(\tau)e^{-t/\tau}d\ln\tau \tag{7-125}$$

广义的 Voigt 模型（或称 Voigt-Kelvin）模型是取任意多个 Voigt 单元串联而成的（图 7-87）。如果其第 $i$ 个单元的弹簧模量为 $E_i$，松弛时间为 $\tau_i$，则在拉伸蠕变时，其总形变应为全部 Voigt 单元形变的加和，根据式（7-116）可以写出

$$\varepsilon(t)=\sum_i^n \varepsilon_i(\infty)(1-e^{-t/\tau_i}) \tag{7-126}$$

蠕变柔量为

$$D(t)=\sum_i^n D_i(1-e^{-t/\tau_i})$$

当 $n\to\infty$ 时，上式可以写成积分形式

$$D(t)=\int_0^{\infty} g(\tau)(1-e^{-t/\tau})d\tau \tag{7-127}$$

式中 $g(\tau)$ 称为推迟时间谱。换成对数坐标时定义新的推迟时间谱

$$L(\tau)=\tau g(\tau) \tag{7-128}$$

因而

$$D(t)=\int_{-\infty}^{-\infty} L(\tau)(1-e^{-t/\tau})d\ln\tau \tag{7-129}$$

以上讨论了高聚物粘弹性的力学模型理论。自然，模型只能帮助我们认识粘弹性现象，而不可能揭示粘弹性的实质，也不能解释高聚物为何具有宽的松弛时间谱，不能解决高聚物结构与粘弹性的关系，因此后来就发展了粘弹性的分子理论，可从理论上对高聚物的力学行为进行一些估计，理论涉及较多的数学处理，不在这里介绍。

### 7.3.3 粘弹性与时间、温度的关系——时温等效原理

从高分子运动的松弛性质已经知道，要使高分子链段具有足够大的活动性，从而使高聚物表现出高弹形变；或者要使整个高分子能够移动而显示出粘性流动，都需要一定的时间（用松弛时间来衡量）。温度升高，松弛时间可以缩短。因此，同一个力学松弛现象，既可在较高的温度下，在较短的时间内观察到，也可以在较低的温度下较长的时间内观察到。因此升高温度与延长观察时间对分子运动是等效的，对高聚物的粘弹行为也是等效的。这个等效性可以借助于一个转换因子 $a_T$ 来实现，即借助于转换因子可以将在某一温度下测定的力学数据，变成另一温度下的力学数据。这就是时温等效原理。

例如在 $T_1$、$T_2$ 两个温度下，一个理想高聚物的蠕变柔量对时间对数的曲线如图 7-88 上所示，从图中可以看到，只要将两条曲线之一沿横坐标平移 $\log a_T$，就可以将这两条曲线完全重叠。如果实验是在交变力场下进行的，则类似地有降低频率与延长观察时间是等效的，增加频率与缩短观察时间是等效的。因而同样可以将 $T_1$、$T_2$ 两个温度下，动态力学测量得到的两条 $\tan\delta$ 对 $\log\omega$ 曲线，借助同一个移动因子 $a_T$ 叠合起来。这里的移动因子 $a_T$ 定义为

$$a_T=\frac{\tau}{\tau_s} \qquad (7\text{-}130)$$

式中 $\tau_s$ 和 $\tau$ 分别是指定温度 $T_s$ 和 $T$ 时的松弛时间。

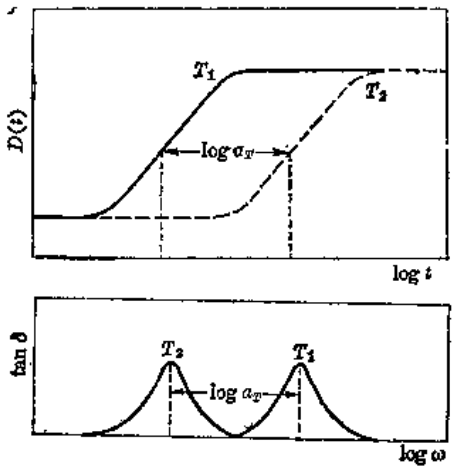



图 7-88 时温等效作图法示意图
上——蠕变柔量，下——力学损耗因子

时温等效原理有重要的实用意义。利用时间和温度的这种对应关系，我们可以对不同温度或不同频率下测得的高聚物力学性质进行比较或换算，从而得到一些实际上无法从直接实验测量得到的结果。例如要得到低温某一指定温度时天然橡胶的应力松弛行为，由于温度太低，应力松弛进行得很慢，要得到完整的数据可能需要等候几个世纪甚至于更长时间，这实际上是不可能的。为此，我们可以利用时温等效原理，在较高温度下测得应力松弛数据，然后换算成所需要的低温下的数据。

图 7-89 是绘制高聚物在指定温度下应力松弛叠合曲线的示意图。图的左边是在一系列温度下实验测量得到的松弛模量-时间曲线，其中每一根曲线都是在一恒定的温度下测得的，包括的时间标尺不超过 1 个时，因此它们都只是完整的松弛曲线中的一小段。图的右边则是由左边的实验曲线，按照时温等效原理绘制的叠合曲线。绘制叠合曲线时需先选定一个参考温度（作成的叠合曲线就是该温度下的模量-时间关系，原则上任何温度都可以作为参考温度，图上以 $T_s$ 为参考温度），参考温度下测得的实验曲线在叠合曲线的时间坐标上没有移动，而高于和低于这一参考温度下测得的曲线，则分别向右和向左水平移动，使各曲线彼此叠合连接而成光滑的曲线，就成叠合曲线。这种完整曲线的时间坐标大约要跨越 10—15 个数量级，可想而知，在一个温度下直接实验测得这条曲线是不可能的。

显然，在绘制叠合曲线时，各条实验曲线在时间坐标上的平移量是不相同的，如果将

这些实际移动量对温度作图，可以得到像图 7-90 那样的曲线。实验证明，很多非晶态线

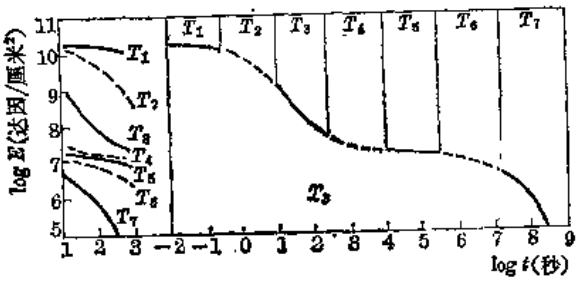



图 7-89　由不同温度下测得的高聚物松弛模量对时间曲线绘制应力松弛叠合曲线的示意图

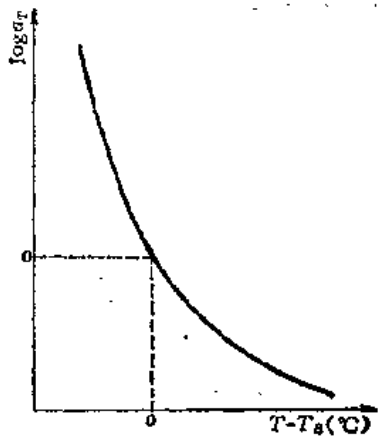



图 7-90　$\log a_T$ 与$(T-T_s)$的关系曲线

型聚合物基本上符合这条曲线。据此，Williams,Landel 和 Ferry 提出了如下经验方程

$$\log a_T=\frac{-C_1(T-T_s)}{C_2+T-T_s} \tag{7-131}$$

这个方程就称为 WLF 方程。式中 $T_s$ 是参考温度，$C_1$ 和 $C_2$ 是经验常数。上式表明移动因子与温度和参考温度有关。选择不同的温度作为参考温度，式 (7-131) 的形式不变，只是参数 $C_1$、$C_2$ 不同了。当选择 $T_g$ 作为参考温度时，则 $C_1$ 和 $C_2$ 具有近似的普适值（大量实验值的平均值）：$C_1=17.44$，$C_2=51.6$。表 7-21 给出某些高聚物的 $C_1$、$C_2$ 值，从表上可以看到，各种高聚物的 $C_1$、$C_2$ 值实际上稍有不同。

表 7-21　几种高聚物的WLF方程中的 $C_1$、$C_2$ 值

| 高　聚　物 | $C_1$ | $C_2$ | $T_g(K)$ |
|---|---|---|---|
| 聚异丁烯 | 16.6 | 104 | 202 |
| 天然橡胶 | 16.7 | 53.6 | 200 |
| 聚氨酯弹性体 | 15.6 | 32.6 | 238 |
| 聚苯乙烯 | 14.5 | 50.4 | 373 |
| 聚甲基丙烯酸乙酯 | 17.6 | 65.5 | 335 |
| “普适常数” | 17.4 | 51.6 | |

由于各高聚物以 $T_g$ 为参考温度的 $C_1$、$C_2$ 值之间差别过大，实际上不能作为普适值，只在没有特征的 $C_1$、$C_2$ 值可用时，才被借用。进一步研究发现，采用另一组参数：$C_1=8.86$ 和 $C_2=101.6$，则对所有高聚物都可以找到一个参考温度 $T_s$，使与 $\log a_T$ 对 $T-T_s$ 曲线符合得较好，这个 $T_s$ 通常落在 $T_g$ 以上约 50℃ 处。这时 WLF 方程变成

$$\log a_T=\frac{-8.86(T-T_s)}{101.6+(T-T_s)} \tag{7-132}$$

式中的 $T_s$ 成了一个可调节的参量，因聚合物不同而异。表 7-22 给出若干高聚物的参考温度 $T_s$ 值。在 $T=T_s\pm50$℃ 的温度范围内，式 (7-132) 对所有非晶态高聚物都是适用的。

有了 WLF 方程，便可以反过来直接由方程式计算各种温度下曲线的移动量，或根据

表 7-22 几种高聚物的参考温度 $T_s$ 值

| 高聚物 | $T_s$(K) | $T_g$(K) | $T_s-T_g$(K) |
|---|---|---|---|
| 聚异丁烯 | 243 | 202 | 41 |
| 聚丙烯酸甲酯 | 378 | 324 | 54 |
| 聚醋酸乙烯酯 | 349 | 301 | 48 |
| 聚苯乙烯 | 408 | 373 | 35 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 433 | 378 | 55 |
| 聚乙烯醇缩乙醛 | 380 | | |
| 丁苯共聚物 B/S,75/25 | 268 | 216 | 52 |
| 60/40 | 283 | 235 | 48 |
| 45/55 | 296 | 252 | 44 |
| 30/70 | 328 | 291 | 37 |

WLF 方程先作 $\log a_T$ 对 $(T-T_s)$ 的图，然后从曲线上找到所需要的各温度下的 $\log a_T$ 值，根据这一数据确定诸实验曲线的水平移动量，绘制叠合曲线。

作叠合曲线时，有时单靠水平移动叠加得不到光滑曲线，尚需将不同温度下得到的实验曲线作垂直移动，这种手续称为垂直校正。其原因一方面是由于温度改变直接引起高聚物模量的变化，另一方面则由于温度改变引起了高聚物密度的变化，而模量是与单位体积中高聚物的质量有关的。因此，在作叠合曲线时，首先需将各温度下得到的实验曲线作垂直移动，然后再在时间坐标上移动。作了垂直改正后，便能得正确的光滑的叠合曲线了。如图 7-91 曲线 1 先作垂直移动至曲线 1′ 位置，然后再作水平移动与曲线 2 叠合。

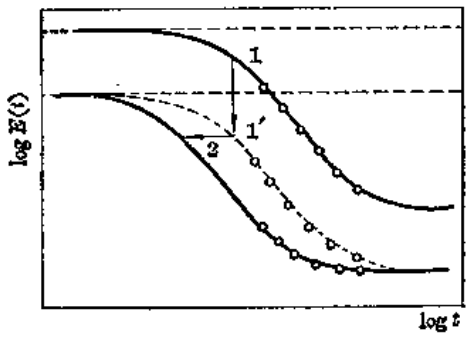


图 7-91 作叠合曲线时的垂直校正示意图

### 7.3.4 Boltzmann 叠加原理

Boltzmann 叠加原理是高聚物粘弹性的一个简单、但又非常重要的原理。这个原理指出，高聚物的力学松弛行为是其整个历史上诸松弛过程的线性加和的结果。对于蠕变过程，每个负荷对高聚物的变形的贡献是独立的，总的蠕变是各个负荷引起的蠕变的线性加和；对于应力松弛，每个应变对高聚物的应力松弛的贡献也是独立的，高聚物的总应力等于历史上诸应变引起的应力松弛过程的线性加和。这个原理之所以重要，在于利用这个原理，我们可以根据有限的实验数据，去预测高聚物在很宽范围内的力学性质。

对于高聚物粘弹体，在蠕变实验中应力、应变和蠕变柔量下间的关系为

$$\varepsilon(t)=\sigma_0 D(t)$$

式中 $\sigma_0$ 是在 $t=0$ 时作用在粘弹体上的应力。如果应力 $\sigma_1$ 作用的时间是 $u_1$，则它引起的形变为

$$\varepsilon(t)=\sigma_1 D(t-u_1)$$

当这两个应力相继作用在同一粘弹体上时，根据 Bolzmann 叠加原理，则总的应变是两者

的线性加和（见图 7-92）

$$\varepsilon(t)=\sigma_0 D(t)+\sigma_1 D(t-u_1)$$

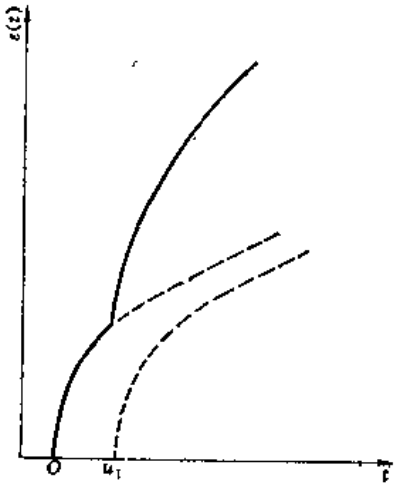



图 7-92　相继作用在试样上的两个应力所引起的应变的线性加和

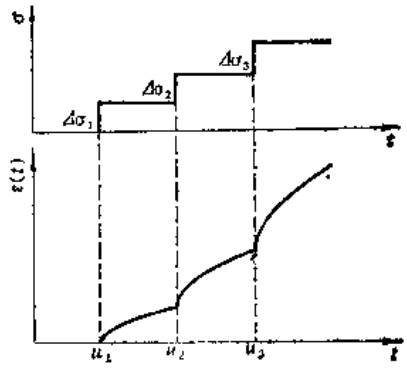



图 7-93　阶跃加荷程序下的蠕变叠加

现在考虑具有几个阶跃加荷程序的情况（见图 7-93）。$\Delta\sigma_1$、$\Delta\sigma_2$、$\Delta\sigma_3$、$\cdots\Delta\sigma_n$ 分别于时间 $u_1$、$u_2$、$u_3\cdots u_n$ 加到试样上，则总形变为

$$\begin{aligned}\varepsilon(t)&=\Delta\sigma_1 D(t-u_1)+\Delta\sigma_2 D(t-u_2)+\Delta\sigma_3 D(t-u_3)+\cdots+\Delta\sigma_n D(t-u_n)\\&=\sum_i^n \Delta\sigma_i D(t-u_1)\end{aligned}\tag{7-133}$$

上式就是 Boltzmann 叠加原理的数学表式。当应力连续变化时，上式可写成积分形式

$$\varepsilon(t)=\int_{-\infty}^{t} D\ (t-u)d\sigma(u)=\int_{-\infty}^{t} D(t-u)\frac{\partial\sigma(u)}{\partial u}du \tag{7-134}$$

积分下限取 $-\infty$ 是考虑到全部受应力的历史。上式分部积分时假定 $\sigma(-\infty)=0$，并引进新变量 $a=t-u$ 则得

$$\varepsilon(s)=D(0)\sigma(t)+\int_0^{\infty}\sigma\ (t-a)\frac{\partial D(a)}{\partial a}da \tag{7-135}$$

类似地，对于应力松弛实验，Boltzmann 叠加原理给出与蠕变实验完全对应的数学表式。对于分别在 $u_1$、$u_2$、$u_3\cdots u_n$ 作用在试样上的应变 $\Delta\varepsilon_1$、$\Delta\varepsilon_2$、$\Delta\varepsilon_3\cdots\Delta\varepsilon_n$，在时间 $t$ 的总应力为

$$\begin{aligned}\sigma(t)&=\Delta\varepsilon_1 E(t-u_1)+\Delta\varepsilon_2 E(t-u_2)+\Delta\varepsilon_3 E(t-u_3)+\cdots+\Delta\varepsilon_n E(t-u_n)\\&=\sum_i^n \Delta\varepsilon_i E(t-u_i)\end{aligned}$$

当应变连续变化时则有

$$\sigma(t)=\int_{-\infty}^{t} E(t-u)\frac{\partial\varepsilon(u)}{\partial u}du=E(0)\varepsilon(t)+\int_0^{\infty}\varepsilon(t-a)\frac{\partial E(a)}{\partial a}da \tag{7-136}$$

### 7.3.5　测定高聚物粘弹性的实验方法

测定高聚物粘弹性的方法很多，这里只是简单地介绍几种。

1. 高温蠕变仪

这种蠕变仪（见图 7-94）在 20—200℃ 的温度范围内，可以很精确地测量高聚物的蠕变。

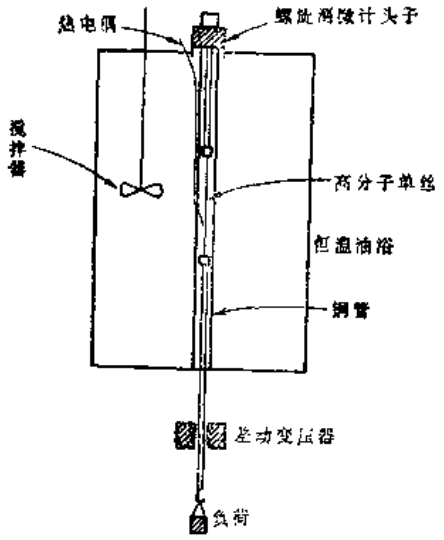



图 7-94 高温蠕变仪示意图

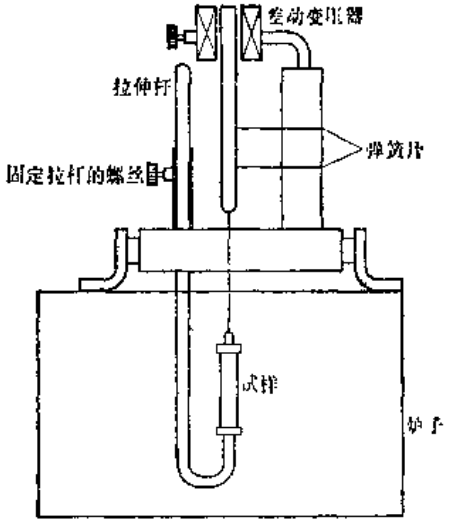



图 7-95 应力松弛仪示意图

高聚物试样是直径为 2.5 毫米、长度为 30 厘米的单丝，它受到下夹具和重量为 20 克负荷的拉力，试样随着时间而被拉长。利用螺旋测微计调节试样的位置，使差动变压器的铁芯位置保持不变，从测微计的读数可测出试样伸长的情况，测微计的精度为 0.001 厘米。恒温油浴的温度控制精度为 ±0.1℃，测定一个温度的蠕变曲线约需 20 小时。

2. 应力松弛仪

这种应力松弛仪（见图 7-95）是利用模量比试样大得多的弹簧片，通过其位置改变来测定拉伸时试样的应力松弛的。当试样被拉杆拉长时，弹簧片也向下弯曲，当试样发生应力松弛时，弹簧片逐渐回复原状。利用差动变压器测定弹簧片的回复形变，然后换算成应力。

3. 动态扭摆仪[18]

扭摆仪的原理如图 7-96 a 所示。高聚物试样一端固定，另一端与一个自由振动的惯性体相连接。当由外力使惯性体扭转一个角度时，试样受到一扭转变形，外力除去之后，由于试样的弹性回复力使惯性体开始作扭转自由振动，因此这一装置就称为扭摆。由于试样内部高分子的内摩擦作用，振动受到阻尼衰减，振幅随时间增加而减小，振动曲线如图 7-96 b 所示。

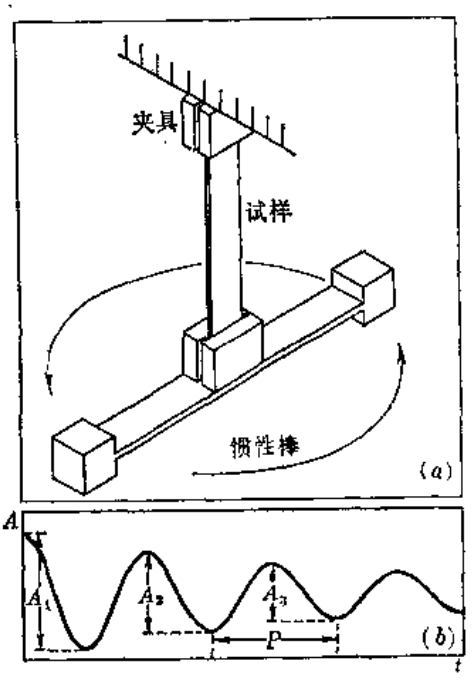



图 7-96 a—扭摆仪原理图；b—阻尼振动曲线

对于一般扭转振动体系，运动方程式是

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2}+KG^*\theta=F(t)$$

式中 $\theta$ 为转动角，$I$ 是体系的转动惯量，$G^*$ 是复数切变模量，$K$ 是与试样形状及尺寸有关的常数。方程的第一项是惯性力，第二项是扭转试样所需要的力，最后一项是随时间变化的外力。对于自由振动，$F(t)=0$，复数切变模量 $G^*=G'+iG''$，故上式变成

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2}+K(G'+iG'')\theta=0 \tag{7-137}$$

假定 $G'$ 和 $G''$ 不依赖于频率，则方程的一般解为

$$\theta(t)=\theta_0e^{(i\omega-\alpha)t}=\theta_0e^{-\alpha t}e^{i\omega t} \tag{7-138}$$

式中 $\alpha$ 是衰减因子。将式（7-138）代回式（7-137）得

$$-I(\alpha^2-\omega^2)+2i\omega\alpha I=KG'+iKG''$$

因而可得

$$\begin{cases} G'=\dfrac{1}{K}(\omega^2-\alpha^2)\approx\dfrac{I\omega^2}{K} \\ G''=\dfrac{2\omega\alpha I}{K} \\ \tan\delta=\dfrac{G''}{G'}\approx\dfrac{2\alpha}{\omega} \end{cases} \tag{7-139}$$

$$G=|G^*|=\sqrt{G'^2+G''^2}=\frac{1}{K}(\omega^2+\alpha^2)\approx\frac{I\omega^2}{K}$$

因为 $\omega=2\pi\nu=2\pi/P$，（式中 $\nu$ 和 $P$ 分别为振动频率和周期）；而且对于横截面为矩形的试样，$K=CD^3\mu/16L$，故

$$G=\frac{64\pi^2LI}{CD^3\mu P^2}=\frac{631.7LI}{CD^3\mu P^2} \tag{7-140}$$

其中 $L$、$C$ 和 $D$ 分别为试样的有效长度、宽度和厚度，$\mu$ 为试样的形状因子，决定于试样的 $C/D$ 比值。由上式可以看出，高聚物试样的动态模量与试样的尺寸、振动体系的转动惯量和振动周期有关。实验时，试样尺寸和转动惯量选定之后，动态模量只与振动周期的平方成反比。

在扭摆法中，力学损耗通常用对数减量 $\Delta$（又称力学尼阻）来衡量，它定义为两个相继振动的振幅比值的自然对数，记为

$$\Delta=\ln\frac{A_i}{A_{i+1}}=\frac{1}{n}\ln\frac{A_i}{A_{i+n}} \tag{7-141}$$

式中 $A_i$、$A_{i+1}$ 和 $A_{i+n}$ 分别表示第 $i$、$i+1$ 和 $i+n$ 个振动的振幅，$n$ 为正整数。因为 $A_n/A_{n+1}=\theta_n/\theta_{n+1}$，将式（7-138）代入上式，可以得到 $\Delta$ 和 $\tan\delta$、$\alpha$ 之间的关系

$$\Delta=\alpha P\approx\pi\tan\delta \tag{7-142}$$

实验时，选用适当尺寸的试样，并调节转动惯量，使扭摆振动频率约为 1 赫。改变温度并测量各温度下的振动周期和振动曲线，按式（7-140）和（7-141）计算动态模量和力学阻尼，结果可得模量和阻尼对温度的曲线。

实验测量使用的仪器大致可分为两类，一类试样上端固定，下端连接惯性摆，称为正扭摆；另一类正好反过来，试样下端固定，上端连接惯性摆，故称为倒扭摆，其摆的重量由上端的吊丝承受。相比之下，倒扭摆的结构更为合理，因为它的试样只受到轻微的张

力，而正扭摆的试样始终被迫承受整个惯性摆的重力作用。

作为扭摆法的延伸，J. K. Gillham 于六十年代发明了扭辫分析（Torsional braid analysis，简称 TBA），其原理和仪器均与扭摆法相似，差别只在于分析的试样被涂在一根由多股玻璃纤维编成的辫子上，因为试样的尺寸无法测量，一般以相对刚度 $1/P^2$（振动周期平方的倒数）代替扭摆测量中的 $G$ 值。此法的优点是测量所需试样很少，甚至可小于 100 毫克，同时固有玻璃纤维辫子支撑，可以测量粘液状试样，从而扩大了仪器的应用范围。

4. 受迫共振法

受迫共振法使用的振簧仪原理如图 7-97a 所示。仪器有一个可以改变频率的电磁振动器。片状或纤维状试样的一端固定在振动头上，强迫作横向振动，另一端是自由的。当振动频率改变到与试样的自然频率相同时，引起试样的共振，试样自由端振幅将出现极大值（见图 7-79 b），这个频率称为共振频率 $\nu_r$，振幅为极大值的 $1/\sqrt{2}$ 时的振动频率 $\nu_1$ 和 $\nu_2$ 之差，$\Delta\nu=\nu_2-\nu_1$，称为半宽频率。试样的动态模量和力学内耗由下列关系式确定

$$\begin{cases} E'=B\rho\left(\dfrac{L^4}{D^2}\right)\nu_r^2 \\ E''=B\rho\left(\dfrac{L^4}{D^2}\right)\nu_r\Delta\nu \\ \tan\delta=\dfrac{E''}{E'}=\dfrac{\Delta\nu}{\nu_r} \end{cases} \tag{7-143}$$

式中 $L$ 和 $D$ 分别是试样的长度和宽度，$\rho$ 为试样的密度，$B$ 是常数，对于第一次共振，$B_1=38.24$，第二次共振 $B_2=0.975$。如果试样截面是圆形的，则 $B_1=51.05$，$B_2=1.305$。

实验时，试样自由端的振幅大小可用电容拾振器经真空管电压表测量，或用光电池测量，更简单的方法是用低倍读数显微镜直接观测。振簧仪的频率范围在 50—500 赫。试验同样在一系列温度下进行，测量结果给出试样的动态模量和力学损耗与温度的关系曲线。

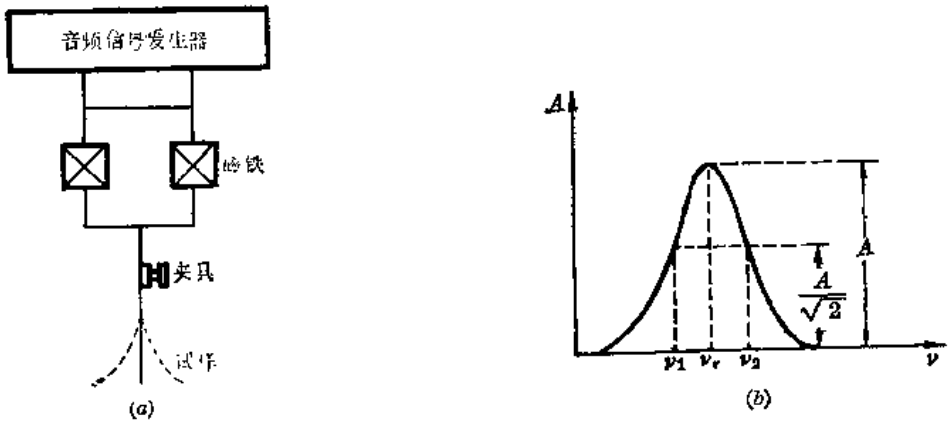



图 7-97 a——振簧仪原理图；b——共振曲线

5. 受迫振动非共振法

受迫振动非共振法使用的仪器的典型代表是五十年代末日本的高柳素夫发明的动态粘弹仪（Rheovibron）（见图 7-98）。仪器通常有几种测量频率可供选择，薄膜或纤维状试样两端经过夹具、连杆分别与驱动器、应力传感器和位移检测器相连接，试样在恒定的

预张力下由驱动器施加一固定频率的正弦伸缩振动，应力传感器和位移检测器分别检测到同样振动频率的正弦的应力和应变信号，经仪器的信号处理器处理，仪器直接给出它们之间的相角差（即力学损耗角）的正数值 tanδ、贮存模量 $E'$ 和损耗模量 $E''$。测量过程中，试样的温度由温度控制系统通过炉子控制，或等速升温，或维持恒温。最后得到 $\tan\delta$、$E'$ 和 $E''$ 对温度 $T$ 或时间 $t$ 的图谱。

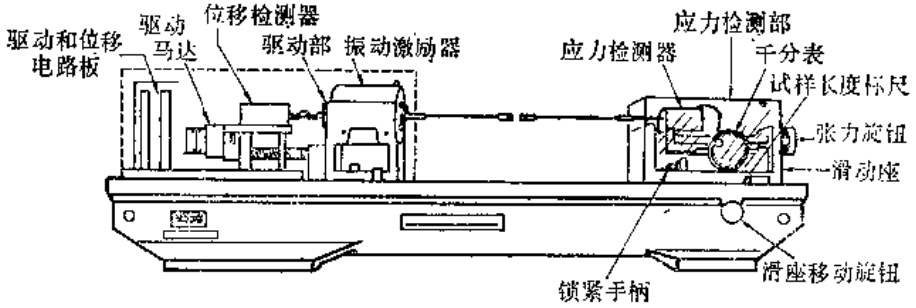



图 7-98　动态粘弹仪示意图

### 7.3.6　高聚物的松弛转变及其分子机理

从分子运动的角度来看，高聚物的力学松弛总是与某种形式的分子运动联系在一起的。前面对高聚物力学松弛的讨论主要着重于现象的描述、粘弹性的主要特征和一般原理，这里我们将要讨论松弛转变的分子机理，就是要从分子运动的角度来研究力学松弛过程。

由于结构的复杂性和分子运动单元的多重性，高聚物的松弛转变也是多种多样的。不同的松弛过程分别与不同方式的分子运动相关联。例如在宽广温度范围内进行动态力学性质测量时，得到的力学损耗温度谱上，除了通常的结晶熔融和非晶态的玻璃化转变之外，还可发现若干个内耗峰。一般把 $T_m$ 和 $T_g$ 称为高聚物的主转变，而将在低于主转变温度下出现的其他松弛过程统称为次级松弛。

为了进一步研究的方便，习惯上把包括主转变在内的多个内耗峰，先不究其对应的分子机理如何，仅按出现的温度顺序，由高到低依次用 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$、$\delta$…等字母来命名（如图 7-99）。因此，高温的 $\alpha$ 松弛对结晶高聚物来说是熔融，而对非晶高聚物来说则是玻璃化转变，可见各种高聚物的 $\alpha$ 松弛，都有着确定的分子机理。可是其他次级松弛则不然，一个高聚物的 $\beta$ 松弛可能与另一个高聚物的 $\beta$ 松弛有完全不同的分子机理。

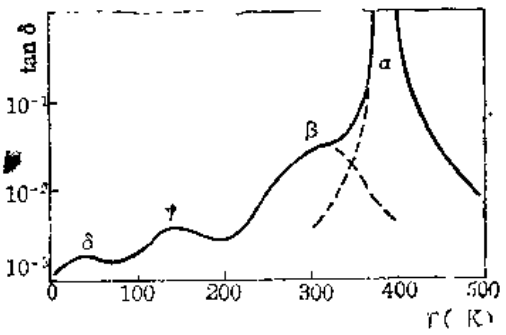



图 7-99　聚苯乙烯的 $\tan\delta$ 温度谱（1 赫）

相对地说，非晶态高聚物的次级转变的归属问题要稍为简单一些。除去与 $T_g$ 对应的较大范围的链段运动之外，出现在较低温下的次级松弛，必定是需要能量更小的某些小运动单元的运动，其中最明显的是侧基和链端的运动。此外，种种实验事实表明，还可能发生小范围的主链运动。对于杂链高聚物，它可以是主链上包含杂原子的基团的独立

运动，例如聚碳酸酯主链上的—O—C(=O)—O—基、聚酰胺的—C(=O)—N(H)—基和聚砜的—S(=O)(=O)—基等的运动；对于主链不含杂原子的碳链高聚物，则提出了局部松弛模式和曲轴运动模式来解释某些次级松弛。

局部松弛模式是指，在 $T_g$ 以下，通过克服主链内旋转位垒的链段运动被冻结了，但是较短的链段在其平衡位置周围作小范围的有限振动仍是可能的。例如主链绕碳-碳单键的扭曲振动，由于力常数很小，可以在非常低的频率范围发生，并且由于 $T_g$ 以下本体的内摩擦很大，这种低频的扭曲振动衰减很快，引起高聚物的次级松弛。具有非周期性的特点。由于高聚物主链的内部自由度数目很大，因此这种主链局部扭曲振动模式具有很宽的频率分布，这次级松弛往往是一个很宽的松弛峰。局部松弛模式所对应的松弛过程的活化能与温度之间符合 Arrhenius 关系，而且它对压力不敏感，显然，它是与 $T_g$ 所对应的较大范围的链段运动不同的另一种松弛。

曲轴运动是在特殊情况下发生的一种碳-碳主链的内旋转运动。许多主链上含有四个或更多线性相连—$CH_2$—基的高聚物，其动态力学温度谱上，在－120℃附近往往出现一个内耗峰，通常认为，它们就是由所谓曲轴运动引起的。这种曲轴运动的模式有三种，如图 7-100 所示，它们共同的特点是，当两端的两个单键落在同一直线上时，处在它们中间的 4 至 6 个 —$CH_2$—基团可以这一直线为轴作转动而不扰动链上的其他原子，这种运动由于运动单元很小，需要的能量是很低的，因而通常作为 $\gamma$ 松弛出现在较低的温度。在聚乙烯和许多聚酰胺的次级松弛中，都能找到与这种机理对应的 $\gamma$ 松弛。而且当聚酰胺单体的碳原子数目从 11 逐渐减小时，$\gamma$ 松弛强度也逐渐减小，到尼龙 3 时，由于主链上只存在三个相连接的 —$CH_2$— 基团，不再可能发生上述曲轴运动，$\gamma$ 松弛消失。这些实验有力地支持了曲轴运动的机理。自然，当侧链含有四个相连的 —$CH_2$—基时，也能发生曲轴运动引起相应的次级松弛。

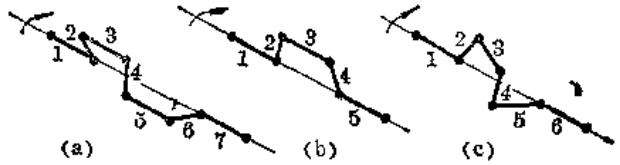



图 7-100 曲轴运动模型

a——Schatzki 模型，b——Boyer 模型，c——Wunderlich 模型

表 7-23 和表 7-24 给出两个非晶高聚物的次级松弛温度、活化能及其对应的分子机理。必须指出，很多情况下，诸次级松弛的分子机理，常常是相当含糊的，不同作者往往

**表 7-23 聚甲基丙烯酸甲酯的松弛转变**

| 松弛温度(K) | 活化能（千焦耳/摩尔） | 分子运动 |
|---|---|---|
| $T_g$ 387 | 335 | 链段运动 |
| $T_\beta$ 283(/赫) | 71—126 | 酯基转动 |
| $T_\gamma$ 100(/赫) | 13 | 甲基转动 |
| $T_{\delta'}$4.2(/赫),15(10赫) | 3.1 | 酯甲基转动 |

表 7-24 聚苯乙烯的松弛转变

| 松弛温度(K) | 活化能（千焦耳/摩尔） | 分 子 运 动 |
|---|---|---|
| $T_g$ 377 | 335 | 链段运动 |
| $T_\beta$ 300 | 126,138 | 局部松弛（或苯基的扭转振动） |
| $T_\gamma$ 153（1赫） | 33,38 | 苯基受阻旋转（或与 |
| 138（1赫） | | —$CH_2$—运动有关） |
| $T_\delta$ 50(10千赫) | 6.7 | 苯基振荡或摇摆 |
| 38（5.59千赫） | | |

提出不同的解释。从表上也可以看到，对聚苯乙烯的次级松弛的解释，就远不如对聚甲基丙烯酸甲酯那样明确。

结晶高聚物的松弛转变，由于其结构的复杂性，比非晶高聚物要更复杂些。结晶高聚物中晶区和非晶区总是并存的，显然，其非晶区可以发生前面讨论过的各种次级松弛，而且这些松弛的机理，由于可能在不同程度上受到晶区存在的牵制，将表现得更为复杂。另外，在晶区中还存在着各种分子运动，它们也要引起各种新的次级松弛。

在结晶高聚物的次级松弛研究中，时常采用不同结晶度的试样，进行对照实验，以便根据试样结晶度对各个次级松弛过程的影响，确定这些松弛过程那些是由晶区分子运动引起的，那些是由非晶区引起的，然后在 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$ 等记号的下脚标以 $c$ 或 $a$，分别表明该松弛属于晶区或非晶区。

晶区引起的松弛转变对应的分子运动可能有：

(1) 晶区的链段运动；

(2) 晶型转变，晶型 -1 ⇋晶型 -2 。例如聚四氟乙烯在室温附近出现了从三斜晶系向六方晶系的转变；

(3) 晶区中分子链沿晶粒长度方向的协同运动，这种松弛与晶片的厚度有关；

(4) 晶区内部侧基或链端的运动，缺陷区的局部运动，以及分子链折叠部分的运动等。

在结晶高聚物中，研究得最多的大概要算聚乙烯了。下面作为一个例子简单地予以介绍。

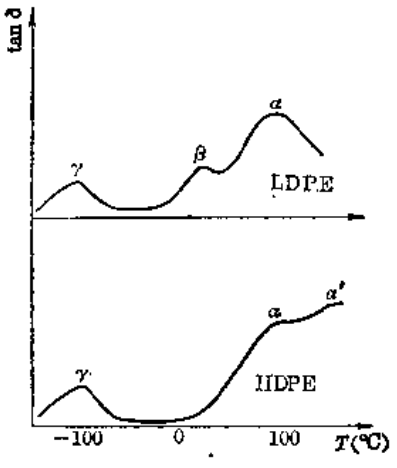


图 7-101 两种聚乙烯的松弛转变

低密度聚乙烯的动态力学性质温度谱上有 $\alpha$、$\beta$ 和 $\gamma$ 三个松弛，高密度聚乙烯不出现 $\beta$ 松弛，而 $\alpha$ 松弛却分裂为 $\alpha$ 和 $\alpha'$ 两个松弛（见图 7-101）。

关于聚乙烯的 $\alpha$ 松弛，目前尚有争论。倾向性的意见认为它是由两个不同活化能的松弛过程所组成的复合过程。不同程度地氯化后，聚乙烯的 $\alpha$ 松弛会减弱以至于消失，据此推测，$\alpha$ 松弛是晶区的分子运动引起的。同时，研究不同退火温度的影响发现，随着逐渐提高退火温度，$\alpha$ 松弛减小，并移向高温，因而有人提出 $\alpha$ 松弛是晶片表面分子链回折部分的再取向运动。因为退火使聚乙

烯晶片变厚，分子链回折部分的数目相应减小，因而 $\alpha$ 松弛强度降低。至于 $\alpha'$ 松弛，有人认为是由晶片边界的滑动引起的。

聚乙烯的 $\beta$ 松弛归属问题比较清楚。图 7-101 上两种聚乙烯的对比结果已表明，它是属于非晶区的，进一步测量了几种不同支化度的聚乙烯试样发现，$\beta$ 松弛峰随支化度的减小而降低，证明 $\beta$ 松弛是由支化点的运动引起的。

聚乙烯的 $\gamma$ 松弛不论在高密度试样，还是在低密度试样中都出现，进一步研究发现，随着结晶度的提高，$\gamma$ 松弛峰降低，但是即使是比较完善的结晶中，$\gamma$ 松弛仍然出现。根据这些实验事实，大多数人认为 $\gamma$ 松弛是非晶区聚乙烯分子链的曲轴运动和晶区缺陷处分子链的扭曲运动的结果。

## 习题与思考题

(1) 试证明小形变时体积不变的各向同性材料的泊松比 $\nu=1/2$。

(2) 25℃ 时聚苯乙烯的杨氏模量为 $4.9\times10^5$ 磅/吋$^2$，泊松比为 0.35，问其切变模量和体积模量是多少？（以帕斯卡表示）

(3) 100 磅的负荷施加于一试样，这个试样的有效尺寸是：长 4 吋，宽 1 吋，厚 0.1 吋，如果材料的杨氏模量是 $3.5\times10^{10}$ 达因/厘米$^2$，问加负荷时试样伸长了多少厘米？

(4) 同样材料、长度相等的两根试样，一根截面为正方形，边长为 $D$，另一根截面为圆形，直径为 $D$，如果都被两端支起，中间加荷 $W$，问哪根弯曲得厉害些，其挠度比是多少？

(5) 试证明应力-应变曲线下的面积比例于拉伸试样所做的功。

(6) 拉伸某试样，给出如下数据：

| $\varepsilon\times10^3$ | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 120 | 150 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma$(磅/吋$^2$) | 250 | 500 | 850 | 1250 | 1470 | 1565 | 1690 | 1660 | 1500 | 1400 | 1385 | 1380 | 1380 (断) |

作应力-应变曲线图，并计算杨氏模量，屈服应力和屈服时的伸长率。这个材料的抗张强度是多少？

(7) 试比较非晶态高聚物的强迫高弹性、结晶高聚物的冷拉、硬弹性聚合物的拉伸行为和某些嵌段共聚物的应变诱发塑料-橡胶转变，从结构观点加以分析，并指出其异同点。

(8) 试述橡胶弹性热力学分析的根据和所得结果的物理意义。

(9) 交联橡胶弹性的统计理论的根据是什么？它得出的交联橡胶状态方程告诉了我们什么？这个理论存在哪些缺陷？

(10) 理想橡胶的应力-应变曲线的起始斜率是 $2.0\times10^6$ 帕斯卡，要把体积为 4.0 厘米$^3$ 的这种橡胶试条缓慢可逆地拉伸到其原来长度的两倍，需要做多少焦耳功？

(11) 一理想橡胶试样被从原长 6.00 厘米拉伸到 15.0 厘米，发现其应力增加 $1.50\times10^5$ 帕斯卡，同时温度升高了 5℃（从27℃升到32℃）。如果忽略体积随温度的变化，问在 27℃下，伸长 1% 时的模量是多少？

(12) 一片密度为 0.95 克/厘米$^3$ 的理想橡胶，如果它的初始分子量是 $10^5$，而交联

后网链的分子量为5000，假设没有其他网络缺陷，试估算它在室温27℃时的剪切模量。

(13) 一交联橡胶试片，长2.8厘米，宽1.0厘米，厚0.2厘米，重0.518克，于25℃时将它拉伸一倍，测定张力为1.0公斤，估算试样的网链的平均分子量。

(14) 27℃时，把一硫化橡胶试样拉长一倍，拉伸应力为$7.25\times10^5$帕斯卡，试样的泊松比近似为0.50，试估算：①每立方厘米中的网链数目，②初始剪切模量，③初始拉伸模量，④拉伸过程中每立方厘米橡胶放出的热量。

(15) 天然橡胶未硫化前的分子量为$3.0\times10^4$，硫化后网链平均分子量为6000，密度为0.90克/厘米$^3$。如果要把长度为10厘米，截面积为0.26厘米$^2$的试样，在25℃下拉长到25厘米，问需用多大的力？

(16) 用宽度为1厘米、厚度为0.2厘米，长度为2.8厘米的一橡皮试条，在20℃时进行拉伸试验，得到如下结果

| 负荷（克） | 0 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 伸长（厘米） | 0 | 0.35 | 0.70 | 1.2 | 1.8 | 2.5 | 3.2 | 4.1 | 4.9 | 5.7 | 6.5 |

如果橡皮试样的密度为0.964克/厘米$^3$，试计算该皮试样网链的平均分子量。

(17) 试从式(7-94)出发推导式(7-104)。

(18) 试根据图7-67上给出的数据画出该曲线。

(19) 边长为2厘米的粘弹性立方体，其剪切柔量与时间的关系为$J(t)=[10^{-10}+(t/10^8)]$厘米$^2$/达因，要使它在$10^{-4}$、$10^{-2}$、$10^0$、$10^4$和$10^8$秒之后产生剪切变形$\Delta x=0.40$厘米，试计算各需用多重的法码？

(20) 某一高聚物可用单一Maxwell模型来描述，当施加外力，使试样的拉伸应力为$1.0\times10^3$帕斯卡，10秒钟时，试样长度为原始长度的1.15倍，移去外力后，试样的长度为原始长度的1.1倍，问Maxwell单元的松弛时间是多少？

(21) 一非晶聚合物的蠕变行为与一个Maxwell单元和一个Voigt单元串联组成的模型相似，在$t=0$时施加一恒定负荷使拉伸应力为$1.0\times10^4$帕斯卡，10小时后，应变为0.05，移去负荷。回复过程的应变可描述为$\varepsilon=\frac{3+e^{-t'}}{100}$，其中$t'=t-10$（小时），试估算力学模型的四个参数。

(22) 一交联聚合物的力学松弛行为可用三个Maxwell单元并联来描述，其六个参数为$E_1=E_2=E_3=1.0\times10^5$帕斯卡，$\tau_1=10$秒，$\tau_2=100$秒，$\tau_3=\infty$。试计算下面三种情况的应力：(a) 突然拉伸到原始长度的两倍，(b)100秒后伸长到原始长度的两倍，(c) $10^5$秒后伸长到原始长度的两倍。

(23) 按照教师所给的数据绘制指定温度下的应力松弛叠合曲线，并计算WLF方程的参数$C_1$和$C_2$。

(24) WLF方程$\log a_T=\frac{-C_1(T-T_s)}{C_2+(T-T_s)}$，当取$T_s$为参考温度时，$C_1=17.44$，$C_2=51.6$。求以$T_g+50$℃时参考温度时的常数$C_1$和$C_2$。

(25) 用于模拟某一线型高聚物的蠕变行为的四元件模型的参数为：$E_1=5.0\times10^8$帕斯卡，$E_2=1.0\times10^8$帕斯卡，$\eta_2=1.0\times10^3$帕斯卡·秒，$\eta_3=5.0\times10^{10}$帕斯卡·秒。蠕变试验开始时，应力为$\sigma_0=1.0\times10^8$帕斯卡，经5秒钟后，应力增加至两倍，求10秒钟

时的应变值。

(26) 聚乙烯试样长 4 吋，宽 0.5 吋，厚 0.125 吋，加负荷 62.5 磅进行蠕变试验，得到数据如下：

| $t$ (分) | 0.1 | 1 | 10 | 100 | 1000 | 10000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\delta$ (吋) | 4.033 | 4.049 | 4.076 | 4.110 | 4.139 | 4.185 |

试作其蠕变曲线。如果 Boltzmann 原理有效，在 100 分时负荷加倍，问 10000 分时蠕变伸长是多少？

(27) 将密度为 0.93 克/厘米$^3$、网链平均分子量为 1250 的橡胶试样，安装在扭摆上，并冷却至玻璃化温度以下。在 100K 时，摆的频率为 55 赫兹。如果此时试样的剪切模量为 $3.0\times10^9$ 帕斯卡，并忽略试样的尺寸随温度的变化，计算 27℃时摆的频率。

## 参 考 文 献


[1] I·M·沃德，固体高聚物的力学性能科学出版社，(1980)，第十一章。

[2] L·E·尼尔生，高聚物的力学性能，上海科学技术出版社，(1965)，第一、五、六、九章。

[3] A·V·托博尔斯基，H·F·马克，聚合物科学与材料，科学出版社，(1977)，第十一章。

[4] L. E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, Inc., New York, (1974), Chapter 2,5,6.

[5] A. D. Jenkins, Polymer Science——A material science handbook, Vol. 1, North-Holland Publishing Co., London, (1972), Chapter 11.

[6] K. Walton, A. Moet and E. Bear, Contemporary Topics in Polymer Science Vol. 4, (Ed. by W. J. Bailey and T. Tsuruta), Plenum Press, New York, (1984), p977—1003.

[7] T. Hashimoto, et al., Multiphase Polymers (Advances in Chemistry Series 176) (Ed. by S. L. Cooper and G. M. Estes), American Chemical Society, Washington, DC, (1986), p 257—275.

[8] 同[1]，第四章。

[9] 同[3]，第九章。

[10] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York, (1953), Chapter XI.

[12] J. J. Aklonis and W. J. Macknight, Introduction to Polymer Viscoelasticity, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, (1983), Chapter 6.

[13] J.E. Mark, et al., Physical Properties of Polymers, American Chemical Society Washington, DC, (1984), Chapter 1.

[14] 于同隐等，高聚物的粘弹性，上海科学技术出版社，(1986)，第五章。

[15] 同[1]，第五至八章。

[16] 同[2]，第三、四、七章。

[17] 同[3]，第十章。

[18] 同[4],Chapter 3, 4.

[19] 同[5],Chapter 5, 11.

[20] 同[12],Chapter 2—4, 7.
[21] J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., NewYork, (1970), Chapter 1.
[22] 于同隐等，高分子通讯，1979，(2)，112。
[24] 同[14]，第一至三章。

# 第八章　高聚物的电学性质

高分子材料，由于其优异的电学性质，在电子和电工技术上得到极为广泛的应用。大多数高聚物固有的电绝缘性质已长期被利用来约束和保护电流，使它沿着选定的途径在导体里流动，或用来支持很高的电场，以免发生电击穿。早期应用的高分子绝缘材料是用天然产物造成的；第一条跨越大西洋的电话电缆在19世纪60年代架设时，是用古塔波胶绝缘的。合成高聚物在20世纪投入使用后，使聚合物材料在电子、电工技术上所起的作用日益增长。品种繁多的高聚物，在电学性质上包含着极其宽广的性能指标范围，它们的介电常数从略大于1到$10^3$或更高，电阻率的范围超过20个数量级，耐压可高达100万伏以上。加上其它优良的化学、物理和加工性能，如对各种工作环境的良好的化学稳定性，宽广的使用温度范围，必要的机械强度和韧性，以及易于模塑成型等，这些对于在各种具体的用途中，为满足所需要的综合性能指标，提供了广泛的选择余地。可以说，今天的电子电工技术，离开高分子材料是不可想象的。

高聚物的电学性质是指聚合物在外加电压或电场作用下的行为及其所表现出来的各种物理现象，包括在交变电场中的介电性质，在弱电场中的导电性质，在强电场中的击穿现象以及发生在聚合物表面的静电现象。研究高聚物的电学性质，具有非常重要的理论和实际意义。

工程技术应用需要选择合适的高分子材料。如制造电容器需要介电损耗尽可能小、而介电常数尽可能大和介电强度很高的介电材料；仪表绝缘要求电阻率和介电强度高而介电损耗很低的绝缘材料；无线电遥控技术需要优良的高频、超高频绝缘材料；而在另一些场合下，如在纺织和化工等方面，为了防止静电的积聚给生产带来麻烦，却要求材料具有适当的导电性。高聚物电学性质的研究，可以为工业技术部门选用材料提供测试数据和理论依据。

随着科学技术的发展，特别是在尖端科学领域里，对高分子材料的电学性能指标，提出了越来越高的要求。但是只有在对高分子结构及其与电学性质的关系有了详尽了解的基础上，才能期望达到最佳的性能，这推动着对各种聚合物体系的电学行为进行深入的研究。期望将来能合成指定电学性能的高分子材料，以满足各科学技术领域对高分子材料的电学性质不断提出的更高的要求。高聚物的电学性质的研究和应用，还存在着巨大的潜在可能性。近年来，对具有特殊电磁功能的高聚物的研究，已引起了很大的兴趣和重视。对高分子半导体、光导体、导体、超导体和永磁体（驻极体）的探索，已取得了不同程度的进展，所有这些进展的取得以及进一步地探索都与对高聚物电学性质的研究分不开。

高聚物的电学性质往往非常灵敏地反映材料内部结构的变化和分子运动状况．因此，电学性质的测量，作为力学性质测量的补充，已成为研究高聚物的结构和分子运动的一种有力的手段。而且，电学性质的测量方法，由于可以在很宽的频率范围下进行观察，显示出有更大的优越性。

高聚物之所以具有优异而广泛的电学性质，正是高聚物本身内部结构的反映。本章将

分别讨论高聚物的极化，介电常数、介电损耗、绝缘电阻、介电强度以及静电现象等及其与高分子结构的内在联系。

## 第一节　高聚物的极化及介电常数[1-5]

### 8.1.1　电介质在外电场中的极化现象

从普通物理学中我们知道，如果在一真空平行板电容器上加以直流电压 $U$，在两个极板上将产生一定量的电荷 $Q_0$，这个真空电容器的电容为

$$C_0=\frac{Q_0}{U} \tag{8-1}$$

电容 $C_0$ 与所加电压的大小无关，而决定于电容器的几何尺寸，如果每个极板的面积为 $S$，而两极板间的距离为 $d$，则有

$$C_0=\epsilon_0\frac{S}{d} \tag{8-2}$$

比例常数 $\epsilon_0$ 称为真空电容率，在国际单位制中，

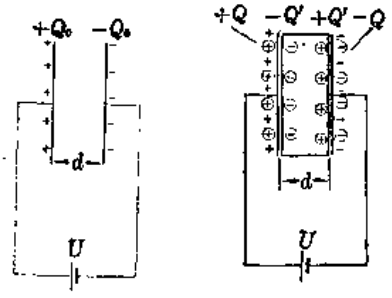
$$\epsilon_0=8.85\times10^{-12}\text{法拉/米}$$

如果在上述电容器的两极板间充满电介质，这时极板上的电荷将增加到 $Q$，电容器的电容 $C$ 比真空电容增加了 $\varepsilon$ 倍

$$C=\frac{Q}{U}=\varepsilon C_0=\varepsilon\epsilon_0\frac{S}{d}=\epsilon\frac{S}{d} \tag{8-3}$$

式中 $\varepsilon$ 是一个无因次的纯数，称为介电常数，表征电介质贮存电能能力的大小，是介电材料的一个十分重要的性能指标。$\epsilon$ 则称为介质的电容率，表示单位面积和单位厚度电介质的电容值，单位与 $\epsilon_0$ 相同。

把电介质引入真空电容器，引起极板上电荷量增加，电容增大，这是由于在电场作用下，电介质中的电荷，发生了再分布，靠近极板的介质表面上将产生表面束缚电荷，结果使介质出现宏观的偶极，这一现象称为电介质的极化。由束缚电荷 $Q'$ 产生的方向与外电场相反的极化附加电场，将使电介质内部的电场强度减小，但平行板电容器的电场强度只与板间距离 $d$ 和外加电压 $U$ 有关




(a)　　(b)

图 8-1　平行板电容器上的电荷

a——板间是真空；　b——板间有电介质

$$E=\frac{U}{d} \tag{8-4}$$

与板板间有无介质和介质的种类无关，这就要求电源给板上补充和极化电荷 $Q'$ 相等的电量，即使

$$Q=Q_0+Q' \tag{8-5}$$

极化反电场被抵消，以维持原来电场强度(图8-1)。

为了描述电介质极化程度的大小，引入称为极化强度 $P$ 的物理量。对于平行板间各向同性的均匀电介质，极化强度等于极化电荷密度，即

$$P=\frac{Q'}{S} \tag{8-6}$$

由以上各式，便可以得到

$$P=(\varepsilon-1)\epsilon_0E \tag{8-7}$$

这是各向同性的均匀电介质中，极化强度、电介质的介电常数和电场强度之间的普遍关系式。

### 8.1.2 高分子电介质的极化现象的分子解释

电介质在外电场下发生极化的现象，是其内部分子和原子的电荷在电场中运动的宏观表现。要深入了解极化现象的本质，就必须在分子的水平上去考察极化作用。

高分子内原子间主要由共价键连结，成键电子对的电子云偏离两成键原子的中间位置的程度，决定了键是极性的还是非极性的以及极性的强弱。各原子在分子中的位置和排列，使分子具有确定的几何构型和构象，分子中的核电荷和电子云也各有一定的分布，正负电荷分布各有一个中心，正负电荷中心相重合的分子为非极性分子，不相重合便形成极性分子。

键的极性强弱和分子极性的强弱，分别用键矩和分子偶极矩来表示，定义为正负两个电荷中心（极）之间的距离 $d$ 和极上电荷 $q$ 的乘积

$$\mu = qd \tag{8-8}$$

偶极矩是一个矢量，与物理上相反，化学上习惯规定其方向从正到负（图8-2）。偶极矩的单位在国际单位制中是库仑·米，但是这个单位太大了，习惯上采用德拜(Debye)，用 D 表示。

1德拜 $= 3.33\times10^{-30}$ 库仑米

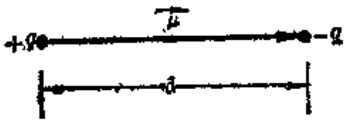


图 8-2 分子偶极矩的方向

按照极化机理的不同，分子的极化可以分为电子极化、原子极化和取向极化三类。

电子极化是分子中各原子的价电子云在外电场作用下，向正极方向偏移，发生了电子相对于分子骨架的移动，使分子的正负电荷中心的位置发生变化引起的。电子云的这种移动是很小的，因为外电场比之于核作用在电子上的原子内电场来，一般是相当弱的。另外，由于电子运动速度很快，电子极化过程所需的时间是极短的，约只有 $10^{-15}$—$10^{-13}$ 秒。

原子极化是分子骨架在外电场作用下发生变形造成的。从振动光谱的研究知道，包含键角改变的分子的弯曲或扭转力常数，通常远低于键的伸缩力常数，因此可以推测，分子弯曲型的极化是原子极化的主要形式。例如，$CO_2$ 分子，本来是 O=C=O 直线型结构，在外电场中，电负性较大的氧原子略微偏向正极，而电负性较小的碳原子略微偏向负极，发生各原子核之间的相对位移，结果键角∠OCO 小于 180°，使分子的正负电荷中心位置发生变化。原子极化一般是相当小的，时常只有电子极化的十分之一，只有那些出现特殊形式的弯曲，导致分子中正负电荷中心发生较大分离的情况是例外。因为原子的质量较大，运动速度比电子慢，这种极化所需要的时间约在 $10^{-13}$ 秒以上。

电子极化和原子极化都是在外电场作用下，分子中正负电荷中心发生位移或分子变形引起的，统称为位移极化或变形极化，由此产生的偶极矩为诱导偶极矩。

具有永久偶极矩的极性分子，在没有外电场时，由于分子的热运动，偶极矩指向各个方向的机会相同，所以大量分子的总平均偶极矩为零，介质表现为电中性。在外电场的作用下，极性分子沿电场的方向排列，产生分子的取向（图8-3），这种现象称为取向极化或偶极极化。由于极性分子沿外电场方向的转动需要克服本身的惯性和旋转阻力，所以完成这种极化过程需要比位移极化长得多的时间，一般约 $10^{-9}$ 秒，这一时间的长短，强烈地依赖

于分子-分子间的相互作用。尽管取向极化的发展较慢，但是只要有足够的时间，它对介质在外电场中的总极化的贡献可能是很大的。

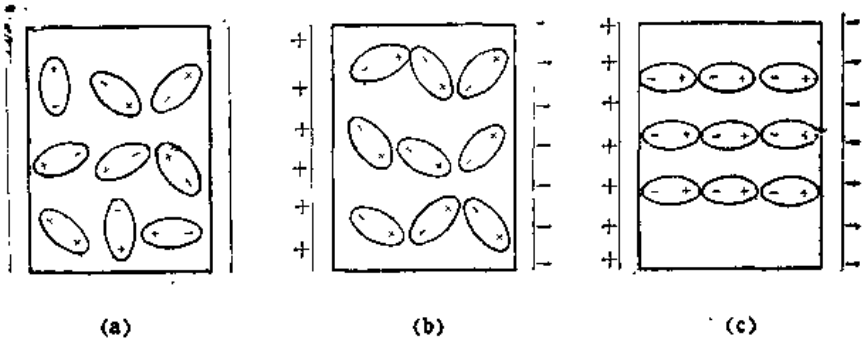



图 8-3　极性分子取向极化作用示意图

a——无电场时；b——有电场时；c——电场很强，温度很低

对于一个分子来说，极化的结果相当于外电场在分子上引起一个附加偶极矩 $\mu$，其大小决定于作用在分子上的局部电场强度 $E_l$

$$\mu=\alpha E_l \tag{8-9}$$

比例常数 $\alpha$ 称为分子极化率。按照不同的极化机理，有电子极化率 $\alpha_e$、原子极化率 $\alpha_a$ 和取向极化率 $\alpha_\mu$。对于变形极化产生的诱导偶极矩

$$\mu_1=\alpha_d E_l \tag{8-10}$$

式中变形极化率 $\alpha_d$ 由电子极化率和原子极化率组成

$$\alpha_d=\alpha_e+\alpha_a \tag{8-11}$$

$\alpha_e$、$\alpha_a$ 和 $\alpha_d$ 都不随温度而改变，只取决于分子中电子云的分布情况。对于取向极化产生的取向偶极矩

$$\mu_2=\alpha_\mu E_l \tag{8-12}$$

取向极化率 $\alpha_\mu$ 除了与极性分子的固有偶极矩 $\mu$ 的平方成比例外，还与温度有关。温度高时，分子热运动能量高，极性分子不容易沿电场方向整齐排列，则取向极化率小；反之，温度低时，分子热运动能量低，分子沿电场方向取向受到的干扰较小，取向极化率较大。因此

$$\alpha_\mu=\frac{\mu^2}{3kT} \tag{8-13}$$

式中 $k$ 是玻兹曼常数，$T$ 是温度。

上述三类极化对于极性分子来说都能发生，因此，极性分子在外电场中产生的总的平均偶极矩 $\bar{\mu}$ 是诱导偶极矩 $\bar{\mu}_1$ 和取向偶极矩 $\bar{\mu}_2$ 之和

$$\bar{\mu}=\bar{\mu}_1+\bar{\mu}_2=\alpha_d E_l+\alpha_\mu E_l=(\alpha_e+\alpha_a+\alpha_\mu)E_l \tag{8-14}$$

$$\alpha=\alpha_e+\alpha_a+\alpha_\mu \quad \text{（极性分子）} \tag{8-15}$$

非极性分子不发生取向极化，因而其分子极化率只等于变形极化率

$$\alpha=\alpha_e+\alpha_a \quad \text{（非极性分子）} \tag{8-16}$$

除了上面讨论的三类极化之外，还有一种产生于非均相介质界面处的极化，它是由于在外电场的作用下，电介质中的电子或离子在界面处堆集的结果，称为界面极化。这种极化所需的时间较长，从几分之一秒至几分钟，甚至更长。界面极化的测量（要使用低频技术），现今已成为研究高聚物共混物的一种工具。

根据原来的定义，极化强度是单位体积内分子偶极矩的矢量和，如果单位体积电介质里的分子数为 $N$，则

$$P=N\bar{\mu} \tag{8-17}$$

将式（8-9)代入式（8-17)，则

$$P=N\alpha E_l \tag{8-18}$$

这就是电场中介质极化强度和分子极化率的关系。

### 8.1.3 介电常数与分子极化率的关系

介电常数是衡量介质在外电场中极化程度的一个宏观物理量，而分子极化率是衡量介质在外电场中极化程度的微观物理量，两者之间必须存在着一定的关系，导出这一关系，便找到了极化现象和物质结构之间的相互联系。

从前面得到的关系式（8-7)和式（8-18)，是不难看出介电常数 $\varepsilon$ 和分子极化率 $\alpha$ 之间的关系的，问题在于介质分子所受到的局部场强 $E_l$ 并不等于外场强 $E$，二者之间的差别在于介质分子极化后的互相作用。某一分子上的局部电场，除了外电场之外，还需考虑其它分子偶极矩的作用，只有在气体电介质中，由于分子间互相远离，这种作用才可以忽略，从而可以近似地认为 $E_l=E$。在液体和固体中，如何计算局部场强，成了一个关键。

显然，某分子上的局部电场可以看成由两个基本部分组成，一部分是电极板上的电荷所产生的电场 $E_c$，另一部分是除所考察的分子以外，所有其它分子偶极矩产生的电场的加和 $\Sigma E_d$，即

$$E_l=E_c+\Sigma E_d \tag{8-19}$$

然而，对 $\Sigma E_d$ 进行一般地估算是困难的，它依赖于试样的形状，并且，对于一个无限大的试样来说，是不收敛的。Lorentz 首先采用一种简单的模型来解决这个问题。

对于平行板电容器中的电介质，要计算 $A$ 点分子所受到的局部电场，就以 $A$ 点为中心，作一假想的球（图8-4)，让球的半径远小于电容器的尺寸，而又比分子的尺寸大得多，则可以把球外介质看作连续的。作宏观的处理，球外介质的全部分子偶极矩在 $A$ 点产生的电场，可按经典静电理论计算，即用邻近极极的介质表面上的电荷产生的电场 $E_p$ 和球外表面上的电荷产生的电场 $E_s$ 来等效，而只在计算球内全部分子偶极矩在 $A$ 点产生的电场 $E_m$ 时，才须考虑分立的分子结构。于是

$$E_l=E_c+E_p+E_s+E_m \tag{8-20}$$

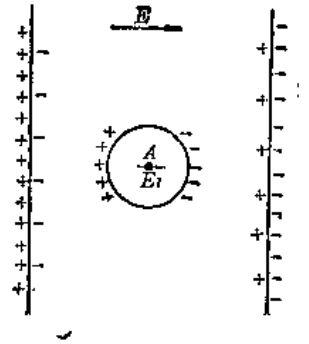


图 8-4 Lorentz 的局部电场模型

根据前面电介质电场的分析，极板上的电荷和电介质表面上的电荷一起产生的电场，就是外电场，即

$$E_c+E_p=E \tag{8-21}$$

$E_s$ 是球面上所有单元电荷在球心造成的电场的加和，可以用积分法计算。为此，在球面上取一环形面积单元（见图3-5)，如球的半径为 $r$，环形面积元上的法线与外电场方向间的夹角为 $\theta$，则环半径 $r_1=r\sin\theta$，环宽度是 $rd\theta$，因而环面积

$$dS=2\pi r_1 rd\theta=2\pi r^2\sin\theta d\theta \tag{8-22}$$

由环上每一点电荷在球心造成的电场矢量都在以球心为顶点的圆锥面上。这些矢量都可以

分成两个分量：与外电场垂直的分量，因对称而互相抵消；与外电场平行的分量互相加和起来，即 $dE$。如果环上的电荷为 $dq$，则根据库仑定律有

$$dE=\frac{dq}{4\pi\epsilon_0 r^2}\cos\theta \tag{8-23}$$

在平行板电容器中，介质极化强度 $P$ 的方向与外电场方向相平行，它与环形面积元的法线间的夹角也是 $\theta$，因此 $P$ 与球面上电荷密度 $\sigma_q$ 之间的关系为

$$\sigma_q=P\cos\theta \tag{8-24}$$

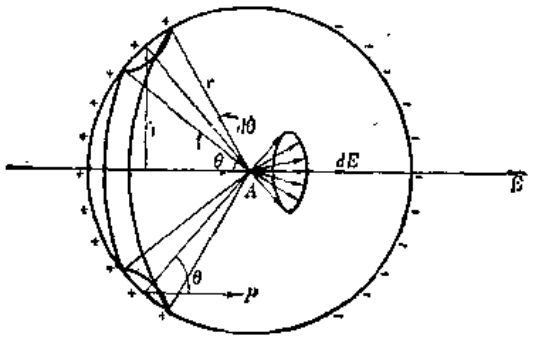



图 8-5 计算 $E_s$ 的图解

而环形面积元上的电荷 $dq=\sigma_q dS$，则

$$dq=2\pi Pr^2\cos\theta\sin\theta d\theta \tag{8-25}$$

将式 (8-25) 代入式 (8-23) 即得

$$dE=\frac{1}{2\epsilon_0}P\cos^2\theta\sin\theta d\theta \tag{8-26}$$

对 $dE$ 在 $\theta$ 从 0 到 $\pi$ 范围内积分即得球面上全部电荷对 $A$ 点产生的电场强度 $E_s$

$$E_s=\int_0^{\pi}\frac{1}{2\epsilon_0}P\cos^2\theta\sin\theta d\theta=\frac{P}{3\epsilon_0} \tag{8-27}$$

将式 (8-7)代入式 (8-27) 得

$$E_s=\frac{\varepsilon-1}{3}E \tag{8-28}$$

$E_m$ 的计算要求知道球内各分子的确定位置、偶极矩的大小及方向，因此在计算上有困难。但是在某些情况下，如在分子是完全无规分布的、或是呈立方晶格而高度对称排列的非极性介质中，以及气态的极性分子或极性分子在非极性溶剂中的稀溶液中，可以认为或近似地认为 $E_m=0$，则把式 (8-21) 和 (8-28) 代入式 (8-20) 并整理即得

$$E_l=\frac{\varepsilon+2}{3}E \tag{8-29}$$

可见局部电场是比例于外电场的。将式 (8-29) 代入式 (8-18) 得

$$P=Na\frac{\varepsilon+2}{3}E \tag{8-30}$$

比较式 (8-30) 和式 (8-7)，便可以得出 $\varepsilon$ 和 $a$ 的关系

$$Na\frac{\varepsilon+2}{3}=(\varepsilon-1)\epsilon_0$$

或

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{Na}{3\epsilon_0} \tag{8-31}$$

如果介质的分子量是 $M$，密度为 $\rho$，这个方程可写成摩尔形式

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}=\frac{\widetilde{N}a}{3\epsilon_0} \tag{8-32}$$

式中 $\widetilde{N}$ 为 Avogadro 常数。式 (8-31) 和 (8-32) 即为有名的 Clausius-Mosotti 方程式。通常把量 $\widetilde{N}a/3\epsilon_0$ 定义为摩尔极化 $P_M$

$$P_M=\frac{\widetilde{N}a}{3\epsilon_0}=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho} \tag{8-33}$$

从上面推导过程可以看出式 (8-31、32、33) 是在假定 $E_m=0$ 的条件下得出的，因而只适用

于 $E_m=0$ 的那些电介质。对于非极性介质

$$P_M=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}=\frac{\widetilde{N}}{3\epsilon_0}(\alpha_e+\alpha_o) \tag{8-34}$$

对于极性介质

$$P_M=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}=\frac{\widetilde{N}}{3\epsilon_0}\left(\alpha_e+\alpha_o+\frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{8-35}$$

这与如下的实验事实是基本相符的：非极性介质的摩尔极化与温度无关，而极性介质的摩尔极化随温度升高而减小(图8-6)。

实验测量非极性介质的介电常数 $\varepsilon$，便可由式 (8-34) 计算分子位移极化率；根据式 (8-35)，在不同温度下测量极性介质的介电常数 $\varepsilon$，从 $[(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)](M/\rho)$ 对 $1/T$ 曲线的截距和斜率，可以分别计算出极性分子的位移极化率和分子固有偶极矩。遗憾的是后者只适用于气态介质，极性聚合物的单体可用这种方法测定偶极矩。

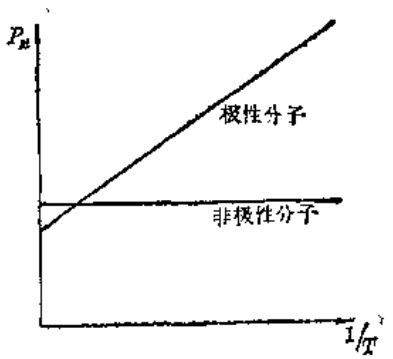


图 8-6　摩尔极化的温度依赖性

对于极性聚合物在非极性溶剂中的稀溶液，假定溶质和溶剂的极化率间存在简单的加和性，各组分的贡献比例于它在溶液中的摩尔分数 $f$，则溶液的摩尔极化 $P_{M12}$

$$P_{M12}=\frac{\varepsilon_{12}-1}{\varepsilon_{12}+2}\frac{M_1f_1+M_2f_2}{\rho_{12}}=P_{M1}f_1+P_{M2}f_2 \tag{8-36}$$

式中下标 1、2，和 12，分别表示溶剂、溶质和溶液。已知纯溶剂的摩尔极化 $P_{M1}$，便可以估计溶质的摩尔极化 $P_{M2}$。实际上，溶质的摩尔极化 $P_{M2}$ 还与溶液的浓度有关。实验发现，通常随着 $f_2$ 增加，$P_{M2}$ 将减小，这是由于溶质分子间的相互作用引起的，为了消除这种效应，需要将结果外推到无限稀释。

### 8.1.4　高聚物的介电常数及其与结构的关系

介电常数的数值决定于介质的极化，而介质的极化与介质的分子结构及其所处的物理状态有关。

从前面关于极化的讨论可知，介质的极化按其机理至少可分为电子极化、原子极化和取向极化，其中以取向极化的贡献最大，而取向极化只有极性分子才能发生，而且其强弱直接与介质分子的极性大小有关。因此分子极性大小是介质介电常数大小的主要决定因素。

分子的极性大小是用偶极矩来衡量的。大量实验事实证明，存在一条偶极矩的矢量加和规律，即分子的偶极矩等于分子中所有键矩的矢量和。表 8-1 给出一些共价键的键矩和分子的偶极矩，可借以判断分子极性的大小。

高聚物分子的极性大小也用其偶极矩来衡量。在这里，同样可以由全部键矩的矢量加和来确定整个高分子的偶极矩，但是比之于简单分子来，情况自然要复杂得多了。好在各种高分子都有各自的重复单元，而且对大多数聚合物材料来说，聚合度大于 100，因此链端的效应一般可以忽略不计。于是，通常可以用重复单元的偶极矩来作为高分子极性的一种指标。

表 8-1 某些共价键的键矩和分子的偶极矩

| 键矩 | | | | 分子偶极矩 | |
|---|---|---|---|---|---|
| 键 | 键矩(D) | 键 | 键矩(D) | 化合物 | 偶极矩(D) |
| C—C | 0 | C=N | 1.4 | $CH_4$ | 0 |
| C=C | 0 | C—F | 1.81 | $C_6H_6$ | 0 |
| C—H | 0.4 | C—Cl | 1.86 | $H_2O$ | 1.85 |
| C—N | 0.45 | C=O | 2.4 | $CH_3Cl$ | 1.87 |
| C—O | 0.7 | C≡N | 3.1 | $C_2H_5OH$ | 1.76 |

按照偶极矩的大小，可将高聚物大致归为下面四类，它们分别对应于介电常数的某一数值范围，随着偶极矩的增加，高聚物的介电常数逐渐增大：

| | | |
|---|---|---|
| 非极性高聚物 | $\bar{\mu}=0D$ | $\varepsilon=2.0—2.3$ |
| 弱极性高聚物 | $0<\bar{\mu}\leqslant 0.5D$ | $\varepsilon=2.3—3.0$ |
| 中等极性高聚物 | $0.5D<\bar{\mu}\leqslant 0.7D$ | $\varepsilon=3.0—4.0$ |
| 强极性高聚物 | $\bar{\mu}>0.7D$ | $\varepsilon=4.0—7.0$ |

表 8-2 给出了一些常见高聚物的介电常数，以供参考。

表 8-2 常见高聚物的介电常数*

(60Hz, ASTM D150)

| 高聚物 | $\varepsilon$ | 高聚物 | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|
| 聚四氟乙烯 | 2.0 | 乙基纤维素 | 3.0—4.2 |
| 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 | 2.1 | 聚酯 | 3.00—4.36 |
| 聚4-甲基-1-戊烯 | 2.12 | 聚砜 | 3.14 |
| 聚丙烯 | 2.2 | 聚氯乙烯 | 3.2—3.6 |
| 聚三氟氯乙烯 | 2.24 | 聚甲基丙烯酸甲酯 | 3.3—3.9 |
| 低密度聚乙烯 | 2.25—2.35 | 聚酰亚胺 | 3.4 |
| 乙-丙共聚物 | 2.3 | 环氧树脂 | 3.5—5.0 |
| 高密度聚乙烯 | 2.30—2.35 | 聚甲醛 | 3.7 |
| ABS 树脂 | 2.4—5.0 | 尼龙 6 | 3.8 |
| 聚苯乙烯 | 2.45—3.10 | 尼龙 66 | 4.0 |
| 高抗冲聚苯乙烯 | 2.45—4.75 | 聚偏氯乙烯 | 4.5—6.0 |
| 乙烯-醋酸乙烯共聚物 | 2.5—3.4 | 酚醛树脂 | 5.0—6.5 |
| 聚苯醚 | 2.58 | 硝化纤维素 | 7.0—7.5 |
| 硅树脂 | 2.75—4.20 | 聚偏氯乙烯 | 8.4 |
| 聚碳酸酯 | 2.97—3.17 | | |

对于非极性高聚物，例如聚乙烯，由于分子结构的对称性，重复单元中的键矩矢量和为零，整个分子的偶极矩自然也等于零。因此可以设想 Clausius-Mosotti 关系对它是有效的，如果将 Clausius-Mosotti 关系写成

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=K\rho \tag{8-37}$$

根据发表的极化率的数据，可以计算出 $K=0.327$。实验测量证实，在密度从 0.92 到 0.99 克/厘米$^3$范围内，实验得到 $K=0.326$，实验值与理论值十分一致。

如果高分子链中存在永久偶极矩，整个分子的偶极矩决定于分子的构象，这可以分为

两种情况进行讨论。

一种比较特殊的情况是，整个高分子主链连同它的极性基团一起，僵硬地固定在一种单一的构象中，这种情况下，整个分子的偶极矩可以简单地由重复单元偶极矩的矢量加和来确定。例如聚四氟乙烯，尽管 C—F 的键矩高达 1.83D（或 $6.1\times10^{-30}$ 库仑·米），但是在伸直构型中，高偶极矩的 $-CF_2-$ 基团严格地交替反向排列，互相抵消，在螺旋构型（这在聚四氟乙烯的晶相中是典型的）中，同样由于偶极的平衡化，使整个分子偶极矩接近于零，只有当某些结构缺陷出现在分子构象中时，才使分子表现出刚刚可被检测的偶极取向效应。因此聚四氟乙烯的介电常数，和其他非极性聚合物一样，是很低的。另一个突出的例子是一种合成的多肽，$+COCHRNH+_n$，其中 $R=-CH_2CH_2COOCH_2C_6H_5$，它在溶液中很容易形成一种 $\alpha$- 螺旋，由氢键保持，每个重复单元的轴向偶极矩大约为 1.24D，整个分子的偶极矩即由所有重复单元轴向偶极矩加和而成，当分子量约为 $5\times10^5$ 时，整个分子的总偶极矩大约 3,000D。

更一般的情况下，高分子将不是单一的固定不变的构象，这时可以用均方偶极矩来表征高分子的极性。如果在任一瞬间，整个分子的偶极矩 $M$ 等于所有链段偶极矩 $m_k$ 的矢量和，即

$$M=\sum_{k=1}^{n} m_k \tag{8-38}$$

则这种分子的集合的均方偶极矩定义为

$$\overline{M^2}=\overline{\sum_{i=1}^{n} m_i \sum_{j=1}^{n} m_j}=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\overline{m_i\cdot m_j}$$

$$=m^2\left(n+\sum_{\substack{i=1\\(i\neq j)}}^{n}\sum_{j=1}^{n}\overline{\cos\theta_{ij}}\right) \tag{8-39}$$

式中 $\overline{\cos\theta_{ij}}$ 是整个分子上重复单元 $i$ 和重复单元 $j$ 两偶极之间的夹角 $\theta_{ij}$ 的余弦的平均。由式（8-39）可以写出每个重复单元的有效均方偶极矩

$$\frac{\overline{M^2}}{n}=m^2\left(1+\frac{1}{n}\sum_{\substack{i=1\\(i\neq j)}}^{n}\sum_{j=1}^{n}\overline{\cos\theta_{ij}}\right)=g_r m^2 \tag{8-40}$$

其中 $g_r$ 称为高分子的链段相关因子，表征链段间的化学键的限制、链的邻近部分的立体阻碍和沿着链上偶极-偶极间的相互作用。

事实上，高聚物的介电常数和偶极矩之间，并不存在简单的关系，还依赖于高分子的其它结构因素。

极性基团在分子链上的位置不同，对介电常数的影响就不同。一般说来，主链上的极性基团活动性小，它的取向需要伴随着主链构象的改变，因而这种极性基团对介电常数影响较小。而侧基上的极性基团，特别是柔性的极性侧基，因其活动性较大，对介电常数的影响就较大。

显然，那些发生取向运动时需要改变主链构象的极性基团，包括在主链上的和与主链硬连接的那些极性基团，它们对高聚物介电常数的贡献大小，强烈地依赖于高聚物所处的物理状态。在玻璃态下，链段运动被冻结，这类极性基团的取向运动有困难，因而它们对高聚物的介电常数的贡献就很小，而在高弹态时，链段可以运动，极性基团取向运动得以顺利进行，对介电常数的贡献也就大了。这就不难解释聚氯乙烯所含的极性基团密度几乎比氯

丁橡胶多一倍，而室温下介电常数后者却几乎是前者的三倍。完全可以预料，这些主链含极性基团或极性基团与主链硬连接的聚合物，当温度提高到玻璃化温度以上时，其介电常数将大幅度地升高，如聚氯乙烯的介电常数将从3.5增加到约15，聚酰胺则可从4.0增加到将近50。

分子结构的对称性对介电常数也有很大的影响，对称性越高，介电常数越小，对同一高聚物来说，全同立构介电常数高，间同立构介电常数低，而无规立构介于两者之间。

此外，交联、拉伸和支化等对介电常数也有影响。交联结构，使极性基团活动取向有困难，因而降低了介电常数，如酚醛塑料，虽然极性很大，但介电常数却不太高。拉伸使分子整齐排列从而增加分子间的相互作用力，也降低极性基团的活动性而使介电常数减小，相反地，支化则使分子间的相互作用减弱，因而使介电常数升高。

## 第二节　高聚物的介电损耗[3-8]

### 8.2.1　介电损耗的意义及其产生的原因

电介质在交变电场中，由于消耗一部分电能，使介质本身发热，这种现象就是介电损耗。

产生介电损耗有两个原因

(1)电介质中含有能导电的载流子，它在外加电场的作用下，产生电导电流，消耗掉一部分电能，转化为热能，称为电导损耗。

(2)电介质在交变电场下的极化过程中，与电场发生能量交换。取向极化过程是一个松弛过程，电场使偶极子转向时，一部分电能损耗于克服介质的内粘滞阻力上，转化为热量，发生松弛损耗；变形极化是一种弹性过程或谐振过程，当电场的频率与原子或电子的固有振动频率相同时，发生共振吸收，损耗电场能量最大。

极性电介质在电场中发生极化时，如果电场的频率很低，偶极子的转向完全跟得上电场的变化（见图8-7a），假定电场变化的周期为$T$，在电场变化从0到$T/4$期间内，电场对偶极子做功，使偶极子转动取向，偶极子取得能量；在$T/4$到$T/2$期间内，随电场强度的减弱，偶极子由于热运动，又慢慢回复到原状，在$T/4$以前取得的能量，在$T/4$到$T/2$期间内全部还给系统；以后，在$T/2$到$T$的后半周期中情况又重复，只不过电场的方向相反，偶极子的取向也相反而已。所以在电场变化的一周中，电场的能量基本上不被损耗。

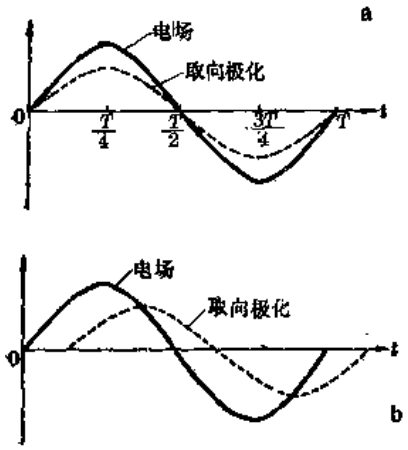



图8-7　取向极化跟随电场变化情况示意图

a——偶极子转动与电场同步；
b——偶极子滞后于电场的变化

当交变电场的频率提高时，由于介质的内粘滞作用，偶极子的转向受到摩擦阻力的影响，将落后于电场的变化（见图8-7b），在电场作用下发生强迫运动，因此电场损耗的能量很大。

如果交变电场的频率再提高，偶极子终将完全跟不上电场的变化，取向极化几乎不发生，因而每周期内所损耗的能量又降低了。

变形极化实质是分子中原子或电子在交变电场作用下作强迫振动。当电场频率与原子或电子的固有频率相差较大时，变形极化引起的电场能量损耗很小，可以忽略；当电场频率与原子或电子的固有振动频率相等时，发生共振现象，吸收较多的电场能量，使介电损耗出现极大值。由于原子和电子的固有振动频率分别在红外和紫外光频范围，原子极化和电子极化的共振吸收分别称作红外吸收和紫外吸收，它们引起的介电损耗极大值分别出现在红外和紫外光频范围。

### 8.2.2 介电损耗的表征

在一个电容量为 $C_0$ 的真空电容器的极板上，加上一个交流电压 $U=U_0e^{i\omega t}$，则流过真空电容器的电流为

$$I_i=C_0\frac{dU}{dt}=i\omega C_0U \tag{8-41}$$

式中 $U_0$ 是电压的峰值，$i=\sqrt{-1}$，$\omega$ 为交流电压的角频率。由上式可以看出，电流 $I_i$ 的相角比电压 $U$ 领先 90°（图 8-8a），即只存在无功的电容电流，它的电功功率为 $P_i=I_iU\cos 90°=0$，因此真空电容器不损耗能量。

加果将电介质引入这个电容器的两极板之间，仍然加上交流电压 $U$，这时电容器的电容 $C=\varepsilon^*C_0$，$\varepsilon^*$ 为复介电常数。则这时流过电容器的电流为

$$I_d=C\frac{dU}{dt}=\varepsilon^*C_0\frac{dU}{dt}=i\omega\varepsilon^*C_0U \tag{8-42}$$

而

$$\varepsilon^*=\varepsilon'-i\varepsilon'' \tag{8-43}$$

$\varepsilon'$ 为复介电常数的实数部分，近似等于实验测得的介电常数，$\varepsilon''$ 为复介电常数的虚数部分，把这个关系式代入 $I_d$，则

$$I_d=i\omega(\varepsilon'-i\varepsilon'')C_0U=i\omega\varepsilon'C_0U+\omega\varepsilon''C_0U \tag{8-44}$$

可以看出式中第一项电流与电压的相位角相差 90°，相当于流过“纯电容”的电流，我们用 $I_c$ 表示，而第二项电流与电压同相位，相当于流过“纯电阻”的电流，我们用 $I_r$ 表示，则

$$\begin{aligned}I_c&=i\omega\varepsilon'C_0U\\I_r&=\omega\varepsilon''C_0U\\I_d&=I_c+I_r\end{aligned} \tag{8-45}$$

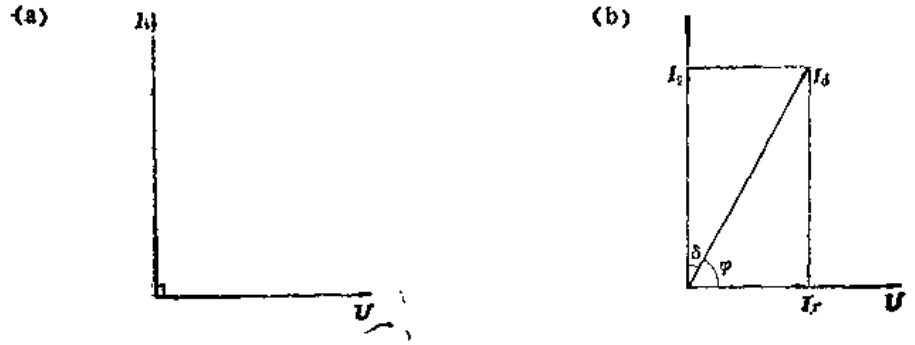



图 8-8 交流电场中电容器的电流与电压向量关系图

a——真空电容器，b——电介质电容器

上述电流与电压的相位差如果用向量来表示，则有如图 8-8b 的关系。流过电介质电容器的电流 $I_d$ 已不再与外加的交变电压 $U$ 保持 90° 的相位差，而是 $90°-\delta=\varphi$。由 $I_d$ 分解而成的两个电流 $I_c$ 和 $I_r$ 与损耗角 $\delta$ 之间存在如下关系

$$\operatorname{tg}\delta=\frac{I_r}{I_c}=\frac{\omega\varepsilon'' C_0 U}{\omega\varepsilon' C_0 U}=\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{8-46}$$

这样我们便得到了表征介电损耗的关系式，$\operatorname{tg}\delta$ 称为介电损耗角正切，就是通常用以表征材料介电损耗大小的物理量，其物理意义可从下面的分析中看出。两个电流分量 $I_c$ 和 $I_r$ 分别为容性无功电流和有功电流，它们对应的平均电功功率分别为

$$\begin{aligned} P_c &= I_c U\cos 90° = 0 \\ P_r &= I_r U\cos 0° = I_r U \end{aligned} \tag{8-47}$$

对于容性无功电流 $I_c$，我们可以有相应的容性无功功率

$$Q_c = I_c U \tag{8-48}$$

它表示电容器与电源之间往返交换的功率，即介质电容器贮存电能的能力。联立式(8-46、47、48)，即得

$$\operatorname{tg}\delta=\frac{P_r}{Q_c} \tag{8-49}$$

因此，介电损耗角正切 $\operatorname{tg}\delta$ 是每周期内介质损耗的能量与介质贮存的能量的比值。

由式 (8-46)，复介电常数的虚部为

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg}\delta \tag{8-50}$$

即 $\varepsilon''$ 比例于 $\operatorname{tg}\delta$，并且由上述诸式可得

$$\varepsilon'' = \frac{P_r}{\omega C_0 U^2} = \frac{P_r}{Q_{c0}} \tag{8-51}$$

式中 $Q_{c0}=\omega C_0 U^2$ 是相应的真空电容器的容性无功功率，可见 $\varepsilon''$ 是介质电容器的损耗功率与相应的真空电容器的容性无功功率之比。因此也常常用复介电常数的虚部 $\varepsilon''$ 来表示材料介电损耗的大小，通常称之为介电损耗因数。

表 8-3 常见高聚物介电损耗角正切 $\operatorname{tg}\delta$ (20°C,50赫)

| 高聚物 | $\operatorname{tg}\delta\times10^4$ | 高聚物 | $\operatorname{tg}\delta\times10^4$ |
|---|---|---|---|
| 聚四氟乙烯 | <2 | 环氧树脂 | 20—100 |
| 聚乙烯 | 2 | 硅橡胶 | 40—100 |
| 聚丙烯 | 2—3 | 氯化聚醚 | 100 |
| 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 | <3 | 聚酰亚胺 | 40—150 |
| 聚苯乙烯 | 1—3 | 聚氯乙烯 | 70—200 |
| 交联聚乙烯 | 5 | 聚氨酯 | 150—200 |
| 聚砜 | 6—8 | ABS树脂 | 40—300 |
| 聚碳酸酯 | 9 | 氯丁橡胶 | 300 |
| 聚三氟氯乙烯 | 12 | 尼龙 6 | 100—400 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 | 10—20 | 氟橡胶 | 300—400 |
| 聚苯醚 | 20 | 尼龙 66 | 140—600 |
| 天然橡胶 | 20—30 | 醋酸纤维素 | 100—600 |
| 丁苯橡胶 | 20 | 聚甲基丙烯酸甲酯 | 400—600 |
| 丁基橡胶 | 30 | 丁腈橡胶 | 500—800 |
| 聚甲醛 | 40 | 酚醛树脂 | 600—1000 |
| 聚邻苯二甲酸二丙烯酯 | 80 | 硝化纤维素 | 900—1200 |

高聚物的介电损耗角正切通常是小于 1 的数，大多数在 $10^{-2}$ 到 $10^{-4}$ 范围内 (见表

8-3)。$\mathrm{tg}\delta=10^{-4}$ 表示损耗功率只是容性无功功率的万分之一，即材料的介电损耗很小。

当高聚物作为电工绝缘材料或电容器材料使用时，不容许有大量的损耗，否则不但要浪费大量电能，还会引起高聚物发热、老化以至破坏，所以要求材料的 $\mathrm{tg}\delta$ 愈小愈好。但是与此相反，在高聚物的高频干燥、塑料薄膜高频焊接以及大型高聚物制件的高频热处理等情况下，则要求材料的 $\mathrm{tg}\delta$ 大一些为好。

### 8.2.3 影响介电损耗的因素

1. 分子结构的影响

决定高聚物介电损耗大小的内在原因，一个是高聚物分子极性大小和极性基团的密度，另一个是极性基团的可动性。

高聚物分子极性愈大，极性基团密度愈大，则介电损耗愈大。非极性高聚物的 $\mathrm{tg}\delta$ 一般在 $10^{-4}$，而极性高聚物的 $\mathrm{tg}\delta$ 一般在 $10^{-2}$ 数量级（见表 8-3）。

通常，偶极矩较大的高聚物，其介电常数和介电损耗也都较大。然而，当极性基团位于高聚物的 $\beta$ 位置上，或柔性侧基的末端时，由于其取向极化的过程是一个独立的过程，引起的介电损耗并不大，但仍能对介电常数有较大的贡献（见表 8-4），这就使我们有可能得到一种介电常数较大、而介电损耗不至太大的材料，以满足制造特种电容器对介电材料的要求。

**表 8-4 极性基团位置对介电性能的影响**

| 高聚物 | 结构式 | $\mathrm{tg}\delta_m\times10^3$ | $\varepsilon'$ |
|---|---|---|---|
| 聚丙烯酸丙酯 | $-(CH_2-CH)_n-$<br>$O=C-O-(CH_2)_2-CH_3$ | 8.9 | 5.2 |
| 聚丙烯酸 $\beta$-氯乙酯 | $-(CH_2-CH)_n-$<br>$O=C-O-CH_2-CH_2Cl$ | 8.8 | 9.0 |

2. 频率的影响

在交变电场中考察介质的极化时，介质的介电常数与极化率之间的关系应写为

$$\frac{\varepsilon^*-1}{\varepsilon^*+2}=\frac{N}{3\epsilon_0}\left(\alpha_\infty+\alpha_\mu\frac{1}{1+i\omega\tau^*}\right) \tag{8-52}$$

式中 $\varepsilon^*$ 为复介电常数，$N$ 是单位体积里的分子数，$\epsilon_0$ 是真空电容率，$\alpha_\infty$ 为变形极化率，$\alpha_\mu$ 为偶极极化率，$i=\sqrt{-1}$，$\tau^*$ 为偶极松弛时间，它是在外加电场消失后偶极极化随时间指数衰减到原始值的 $1/e$ 时所需的时间。当交变电场的角频率 $\omega\to0$ 时，上式变为

$$\frac{\varepsilon_s-1}{\varepsilon_s+2}=\frac{N}{3\epsilon_0}(\alpha_\infty+\alpha_\mu) \tag{8-53}$$

式中 $\varepsilon_s$ 为静电介电常数，而当 $\omega\to\infty$ 时，则

$$\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}=\frac{N}{3\epsilon_0}\alpha_\infty \tag{8-54}$$

式中 $\varepsilon_\infty$ 是光频时的介电常数。

将以上三个方程式联立可以解得

$$\varepsilon^*=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+i\omega\tau}\qquad\tau=\tau^*\frac{\varepsilon_s+2}{\varepsilon_\infty+2}\tag{8-55}$$

式（8-55）称为 Debye 色散方程式。将式（8-55）分解便可得到复介电常数的实部 $\varepsilon'$、虚部 $\varepsilon''$ 和介电损耗角正切 $\mathrm{tg}\,\delta$

$$\varepsilon'=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}\tag{8-56}$$

$$\varepsilon''=\frac{(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\tag{8-57}$$

$$\mathrm{tg}\,\delta=\frac{(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s+\omega^2\tau^2\varepsilon_\infty}\tag{8-58}$$

从式（8-56）可以看出，当 $\omega\to0$ 时，$\varepsilon'\to\varepsilon_s$，即一切极化都有充分的时间，因而 $\varepsilon'$达到最大值 $\varepsilon_s$；当 $\omega\to\infty$ 时，则 $\varepsilon'\to\varepsilon_\infty$，即在极限高频下，偶极由于惯性，来不及随电场变化改变取向，只有变形极化能够发生。从式（8-57）可以看出，当 $\omega\to0$ 时，$\varepsilon''\to0$，即频率低时，偶极取向完全跟得上电场的变化，能量损耗低；当 $\omega\to\infty$ 时，$\varepsilon''\to0$，表示频率太高，取向极化不能进行，损耗也小。将 $\varepsilon''$ 对 $\omega$ 求导，从 $d\varepsilon''/d\omega=0$ 可以得到 $\omega\tau=1$，这时 $\varepsilon''$ 达到极大值

$$\varepsilon'_{(\omega\tau=1)}=\frac{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty}{2}\tag{8-59}$$

$$\varepsilon''_m=\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{2}\tag{8-60}$$

从式(8-58)可以看出，$\mathrm{tg}\,\delta$ 对 $\omega$ 的关系与 $\varepsilon''$ 的相似，只是其最大值将出现在 $\omega\tau=\sqrt{\varepsilon_s/\varepsilon_\infty}$，这时

$$\mathrm{tg}\,\delta_m=\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{2}\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_s\varepsilon_\infty}}\tag{8-61}$$

以上 $\varepsilon'$、$\varepsilon''$ 和 $\mathrm{tg}\delta$ 与频率的关系，可以清楚地表示于 Debye介电色散图（见图8-9）中。

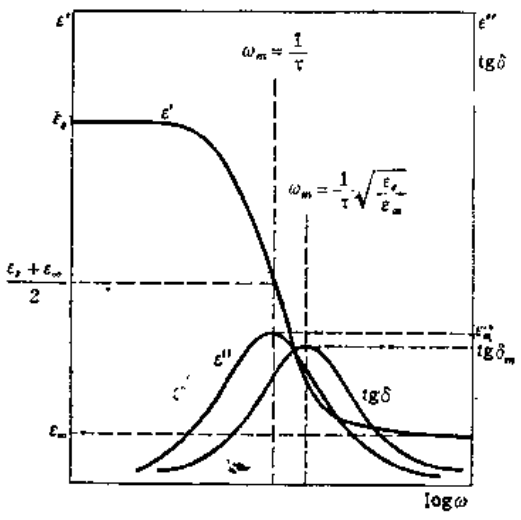



图8-9 Debye介电色散曲线

此外，如果从式（8-56）和式（8-57）出发，消去参数 $\omega\tau$，可以得到

$$\left(\varepsilon'-\frac{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty}{2}\right)^2+\varepsilon''^2=\left(\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{2}\right)^2\tag{8-62}$$

这是一个圆的方程，如以 $\varepsilon''$ 对 $\varepsilon'$ 作图，将给出一个半圆（见图8-10），圆心在$[(\varepsilon_s+\varepsilon_\infty)/2,0]$，半径是 $(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)/2$。这图称为 Cole-Cole 图，有时也用来说明 $\varepsilon'$、$\varepsilon''$和 $\mathrm{tg}\,\delta$ 随 $\omega\tau$ 的变化关系。在图的半圆的远端点上，$\omega\tau=0$，$\varepsilon'=\varepsilon_s$，$\varepsilon''=0$，随 $\omega\tau$ 值增大，$\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 值沿半圆形曲线变化，最高点处 $\omega\tau=1$，对应的 $\varepsilon'=(\varepsilon_s+\varepsilon_\infty)/2$，$\varepsilon''=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)/2$，半圆的近端点 $\omega\tau=\infty$，$\varepsilon'=\varepsilon_\infty$，$\varepsilon''=0$。相应的 $\mathrm{tg}\delta$值就是从坐标原点向半圆上各点所引直线的斜率，其最大值是原点向半圆所引切线的斜率，切点处$\omega\tau=\sqrt{\varepsilon_s/\varepsilon_\infty}$，$\varepsilon'=2\varepsilon_s\varepsilon_\infty/(\varepsilon_s+\varepsilon_\infty)$，$\varepsilon''=[\varepsilon_\infty(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)/(\varepsilon_s+\varepsilon_\infty)]\sqrt{\varepsilon_s/\varepsilon_\infty}$。

由前面关于介质在电场中的极化的讨论知道，不同的极化过程所需要的时间长短是不同的，随着电场频率的增加，各种极化过程将在不同的频率范围内先后出现跟不上电场变化的情况，因而使 $\varepsilon''$ 出现一个个极大值，相应地，由于各种极化过程先后完全不能进行，而对介电常数不再有贡献，因而 $\varepsilon'$ 出现一个个阶梯形降落，图 8-11 是 $\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 的总频谱示意图。

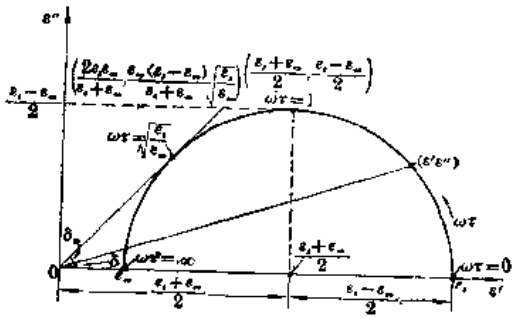


图 8-10　半圆形的 Cole-Cole 图

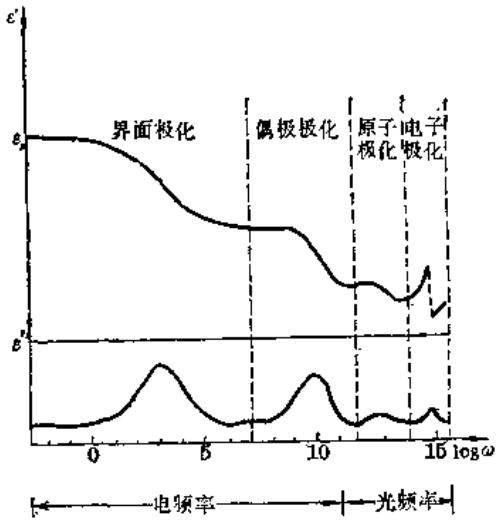



图 8-11　$\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 的频率总谱

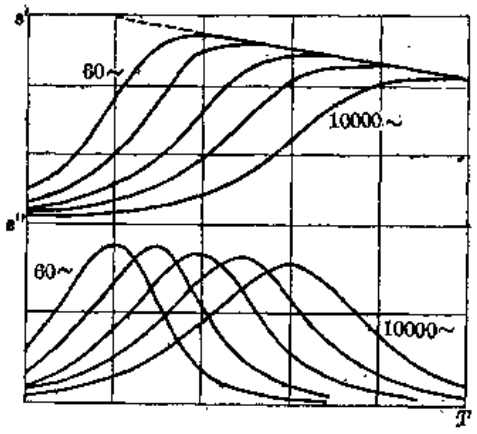



图 8-12　在各种频率下介电常数和介电损耗与温度的关系

3. 温度的影响

温度对介电损耗的影响如图 8-12 所示，温度变化，高聚物的粘度随之改变，因而介质中极化建立过程所需的时间也起变化。对于一个固定的频率，温度太低时，介质粘度过大，极化过程建立太慢，甚至于偶极转向完全跟不上电场的变化，因此 $\varepsilon'$ 小，$\varepsilon''$ 也小，随着温度的升高，介质的粘度减少，偶极可以跟随电场变化而转向，但又不完全跟得上，因此 $\varepsilon'$ 增大，$\varepsilon''$ 也增大，当温度升到足够高之后，偶极转向已完全跟得上电场的变化，因此 $\varepsilon'$ 增至最大，而 $\varepsilon''$ 又变得很小了。

可以看出，$\varepsilon''$ 在固定频率下与温度的关系类似于在一定温度下 $\varepsilon''$ 与频率的关系，因此也可以根据前面得到的关系式来进行讨论，由 $\omega\tau=1$ 来确定介电损耗峰 $\varepsilon''_m$ 的位置。而且，相对于较高的电场频率，介电损耗发生在较高的温度区域，道理也一样。

此外，造成介电损耗的另一个因素——电导电流将随介质温度的升高按指数规律增加，因此，当温度足够高时，它可能成为主要的损耗。

温度对取向极化有两种相反的作用，一方面温度升高，分子间相互作用力减弱，粘度降低，使偶极转动取向容易进行，极化加强；另一方面，温度升高，分子热运动加剧，对偶极取向的干扰增大，反而不利于偶极取向，使极化减弱。因而，极性高聚物的介电常数随温度的变化，要视这两个因素的消长而定。对一般高聚物来说，在温度不太高时，前者占主导地位，因而随温度升高，介电常数增加，到一定温度范围，后者超过前者，介电常

数即开始随温度升高而减小。

4. 电压的影响

对同一高聚物，当外加电场的电压变大时，一方面有更多的偶极按电场的方向取向，使极化程度增加，另一方面流过高聚物的电导电流的大小与电压成正比，这两个方面都将导致高聚物介电损耗的增加。

5. 增塑剂的影响

加入增塑剂能降低高聚物的粘度，使取向极化容易进行，相当于温度升高的效果，对同一频率的电场，加入非极性增塑剂可使介电损耗峰向低温方向移动（见图 8-13）。

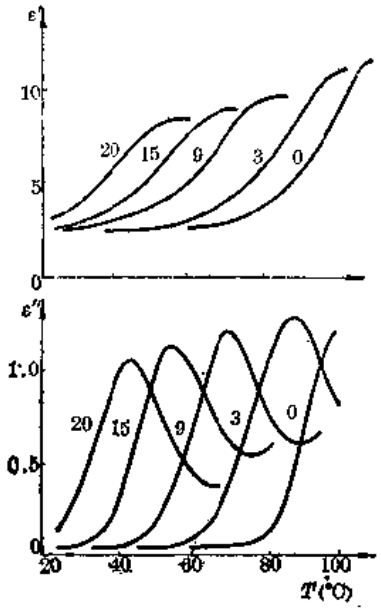



图 8-13 增塑剂含量不同的聚氯乙烯的介电常数和介电损耗与温度的关系

（频率为60赫，曲线上数字为增塑剂联苯的百分含量）

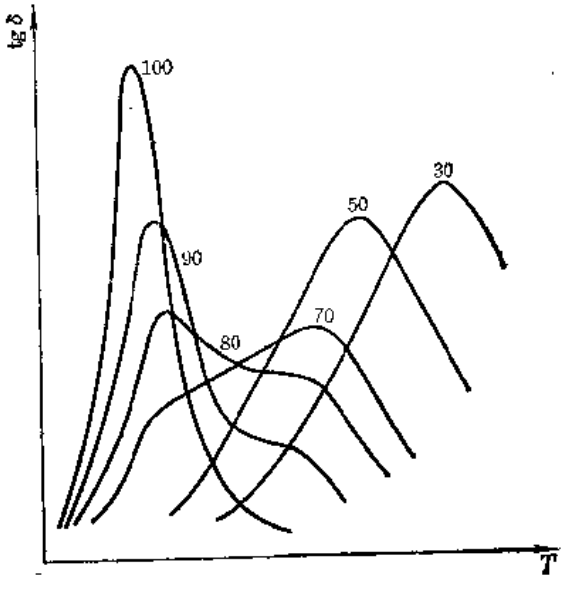



图 8-14 PVC-TCP 增塑体系的 tgδ 对 T 曲线

（图中数字为增塑剂的百分含量）

极性增塑剂的加入，不但能增加高分子链的活动性，使原来的取向极化过程加快，同时引入了新的偶极损耗，使介电损耗增加，如在聚苯乙烯中加入极性增塑剂苯甲酸苯酯，使常温下的 tgδ 值大约增加十倍。加入极性增塑剂，还使体系的介电损耗情况变得更加复杂。图 8-14 是聚氯乙烯-磷酸三甲苯酯（TCP）增塑体系的介电损耗对温度作图，可以看出在增塑剂浓度较低时，只出现聚合物的损耗峰，随增塑剂浓度的增加，损耗峰移向低温；在增塑剂比例中等时，出现了双峰；在增塑剂浓度很高时，再次出现单峰，但这主要是极性增塑剂分子引起的。

一般地说，聚合物-增塑剂体系的极性情况，大致可以分成三类，(*a*) 聚合物和增塑剂都是极性的，(*b*) 只有聚合物是极性的，(*c*) 只有增塑剂是极性的。在第一种情况下介电损耗峰的强度随组成变化将出现一个极小值，而后两种情况下，由于极性基团浓度随组成变化而减小，介电损耗峰的强度将单调地逐渐减小。各种情况下，介电损耗都随增塑剂含量增加而移向低温（见图 8-15）。

6. 杂质的影响

导电杂质或极性杂质的存在，会增加高聚物的电导电流和极化率，因而使介电损耗增大。特别是对于非极性高聚物来说，杂质成了引起介电损耗的主要原因。理论上说，纯净的非极性聚合物的介电损耗应该是近乎零的，但是实际上，几乎所有聚合物的 $tg\delta$ 都在$10^{-4}$ 以上。例如低压聚乙烯，由于残留的催化剂，使其介电损耗增大，当其灰份含量从 1.9% 降至 0.03%时，$tg\delta$ 从 $14\times10^{-4}$ 降至 $3\times10^{-4}$。有报导说，重量浓度约 10 PPM 的极性杂质，其 $tg\delta$ 已在 $10^{-4}$ 左右。因此，为了得到介电损耗特别小的高聚物，必须正确选用各种添加剂，并在生产、加工和使用中，避免带入和注意清除各种杂质。

水是一种最常见的、能明显增加高聚物介电损耗的极性杂质。在低频下，它主要以离子电导形式增加电导电流，引起介电损耗；在微波频率范围，水分子本身发生偶极松弛，出现损耗峰。水被聚合物吸收后，还可能引起界面极化而在较低频率范围出现损耗峰。对于极性高聚物，水有不同程度的增塑作用，尤其是聚酰胺类和聚丙烯酸酯类等，结果将使高聚物的介电损耗峰移向较低的温度。水对热固性塑料的介电损耗的影响也不容忽视。

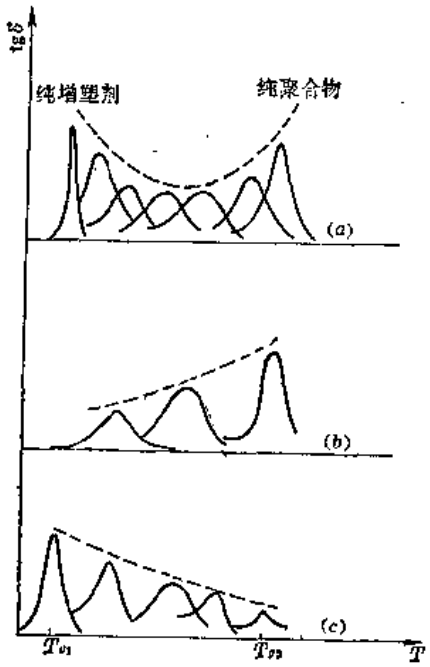



图 8-15 三类极性不同的聚合物-增塑剂体系的介电损耗峰变化情况示意图

(a)极性-极性；(b)极性-非极性；(c)非极性-极性

### 8.2.4 高聚物的介电松弛谱

固体高聚物，当频率固定时在某温度范围内，或当温度固定时在某频率范围内观察其介电损耗情况，可以得到一特征的图谱，称为高聚物的介电松弛谱，前者为温度谱，后者为频率谱。在这些图谱上，高聚物的介电损耗一般都出现一个以上的极大值，分别对应于不同尺寸运动单元的偶极子在电场中的松弛损耗。习惯上按照这些损耗峰在图谱上出现的先后，在温度谱上从高温到低温，在频率谱上从低频到高频，依次用 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$ 命名(见图8-16)。

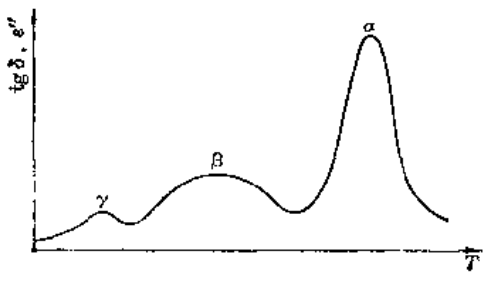



图 8-16 介电损耗温度谱示意图

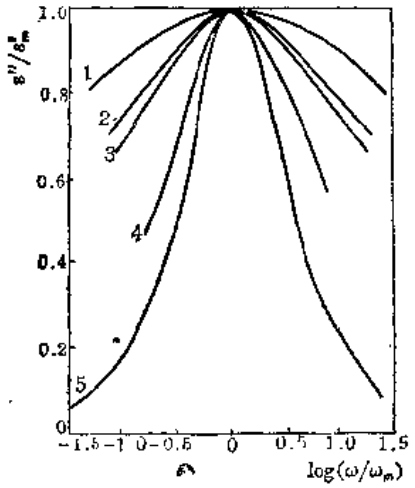



图 8-17 高聚物介电松弛峰与 Debye 理论峰比较

1——PVC；2——PVC-DP(80:20)；

3——PCS-DP(80:20)；4——PVAC；

5——Debye 理论峰

在实际高聚物的介电松弛谱上，峰的宽度都比具有单一松弛时间的 Debye 方程式给出的理论峰来得宽，峰高也降低了（见图8-17），这是由于长链分子缠结体系中，抑制链段或侧基取向的力本身就包含一个很宽的范围，使得一种尺寸运动单元的松弛时间不是 Debye 理论所指示的单一值，而是多分散性的。也就是说，这些宽峰实际上是许多具有单值松弛时间小峰叠加的结果。

实测的高聚物介电松弛的 $\varepsilon''$ 对 $\varepsilon'$ 的曲线，也不是 Debye 方程式对应的半圆形，Cole 和 Cole 于 1941 年，根据实验曲线落到半圆之内的事实，提出了如下半经验方程

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1+i\omega\tau)^a} \tag{8-63}$$

式中 $a$ 是指示实际松弛峰宽度的一个参数，$0<a\leqslant 1$，$\tau$ 是平均松弛时间，或称最可几松弛时间。这个方程的 $\varepsilon''$ 对 $\varepsilon'$ 的曲线是一段圆弧，圆心不再落在横坐标上，而降到横坐标以下。参数 $a$ 越大，则圆心偏离横坐标越远。这个方程给出的 $\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 的频率特性曲线也显示出比 Debye 理论曲线更为平坦（见图8-18），相当于一组单一松弛时间的松弛过程的叠加，这些松弛时间是在 $\tau$ 的周围对称分布的。然而，在实际高聚物的介电松弛过程中，松弛时间分布的确切形式是复杂的，并不基于任何特殊模型。为了进一步改善与实测曲线的吻合情况，Davidson 和 Cole 于 1950 年又提出一个略为不同的半经验方程式

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+(i\omega\tau)^\beta} \tag{8-64}$$

式中 $\beta$ 是一个参数，$0<\beta\leqslant 1$。这个方程对应的松弛时间分布是在 $\tau$ 周围非对称分布的。与某些高聚物的实验结果又接近了一步。Scaife 于 1963 年提出了一个更为普遍的半经验方程

$$\frac{\varepsilon^*(\omega)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty} = [1+(i\omega\tau)^{1-a}]^{-b} \qquad (0\leqslant a\leqslant 1, 0\leqslant b\leqslant 1) \tag{8-65}$$

式中 $a$、$b$ 两个参数可以实测 Cole-Cole 弧形图得出，当 $a$、$b$ 取某极限值时，式（8-65）还原为式（8-64）、（8-63）或（8-55）。图8-19 是一实测的聚醋酸乙烯酯的 Cole-Cole 弧形图，从图上得到 $a=0.09$，$b=0.45$。

详细考察高聚物的松弛过程，可以在一系列恒定的温度下测定 $\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 随频率的变化，

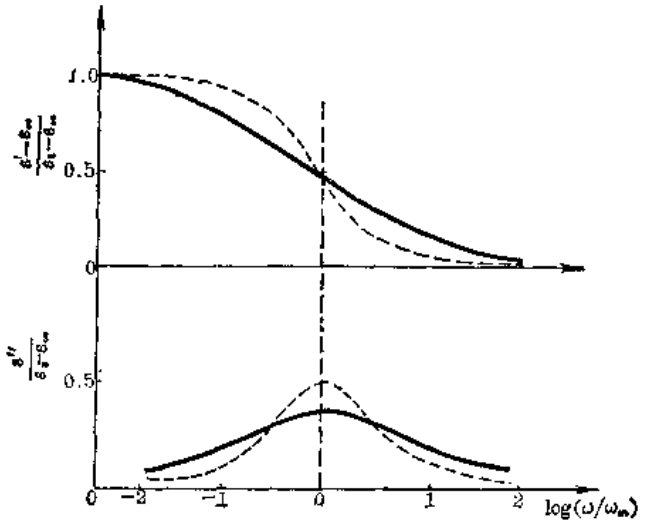



图 8-18　松弛时间单值与非单值的介电色散曲线

虚线——$\tau$ 单值；实线——$\tau$ 多分散

从 $\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 对频率的图（图8-20）上，可以得到在各温度下诸松弛过程的松弛时间，然后以松弛时间的对数对温度的倒数作图（图8-21），从得到的直线(或曲线)的斜率，可以求出该松弛过程的活化能 $\Delta H^*$。从所得曲线的线性情况和活化能数据，联系高聚物的结构中极性基团的性质和它在高分子链上的位置及其活动性等，可以推断松弛过程所对应的分子机理。

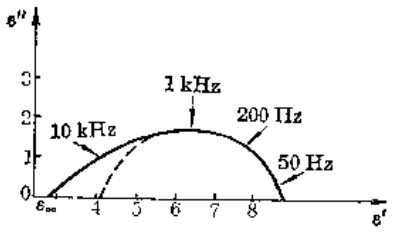



图 8-19　聚醋酸乙烯酯的 Cole-Cole 弧形图

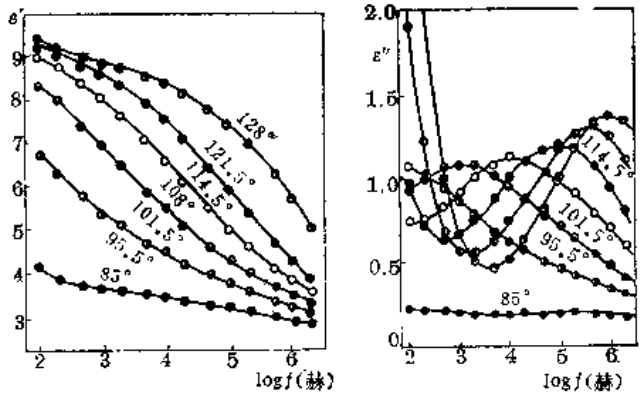



图 8-20　聚氯乙烯 α 松弛区的介电松弛曲线

在完全非晶态的均相高聚物的介电谱上，α 松弛总是与高分子的链段运动相联系的。β、γ 等次级松弛过程，则对应于较小运动单元的运动，其几种主要的机理有：（1）极性侧基绕 C—C键的旋转（见图 8-22a）。这类侧基既可以是— $CH_2Cl$ 一类的小侧基，也可以是较复杂的侧链，如—$COOC_2H_5$；(2) 环单元的构象振荡。最突出的例子是极性取代的环已侧基的椅-椅式反转引起的极性取代基的取向改变（见图 8-22b)；(3)主链局部链段的运动。其中绕两个同轴的 C—C 键作曲轴转动的最小—$(CH_2)_n$ 链段是—$(CH_2)_4$（见图 8-22c)。

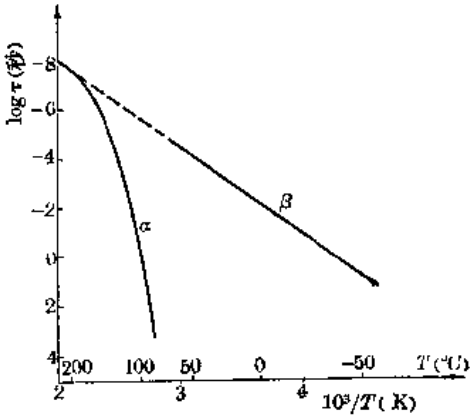
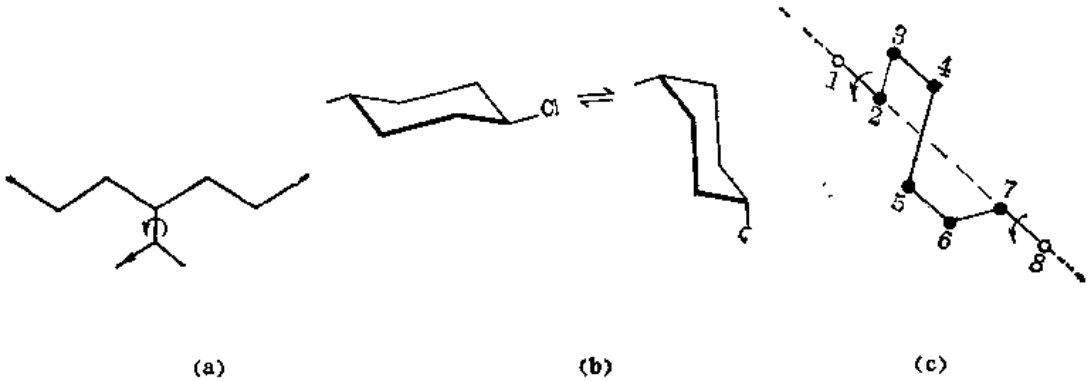



图 8-21　聚氯乙烯的 logτ 对 1/T 作图




(a)　(b)　(c)

图 8-22　几种次级松弛示意图

非晶态聚合物的典型的 α 松弛峰比 β 峰要狭得多。α 过程的温度依赖性通常比 β 过程要陡得多，这意味着较大尺寸的运动需要较高的活化能。α 松弛的 Arrhenius 图明显地弯曲，图 8-23a 是聚环氧氯丙烷的曲线，在近于线性的高温端所对应的活化能 $\Delta H^*=190$

千焦/摩尔，而低温端，接近 $T_g$ 处 $\Delta H^*$ 明显地迅速增加，在−20℃处达到 430千焦/摩尔，然而在 WLF 图上却得到很好的直线（见图 8-23b），这证明 $T_g$ 附近的 $\alpha$ 松弛过程主要依赖于自由体积。某些聚合物中，由于 $\alpha$ 和 $\beta$ 松弛过程的频率、温度依赖性不同，在高温高频下，$\alpha$ 峰和 $\beta$ 峰会合并在一起，如果在施加流体静压力下进行测量，则可以重新使它们分开来，高压明显地抑制了 $\alpha$ 松弛过程，这也反映了 $\alpha$ 松弛对自由体积的需要。$\beta$ 松弛过程的 Arrhenius 图通常是一直线（图8-24），这表明它是一种非协同的过程。

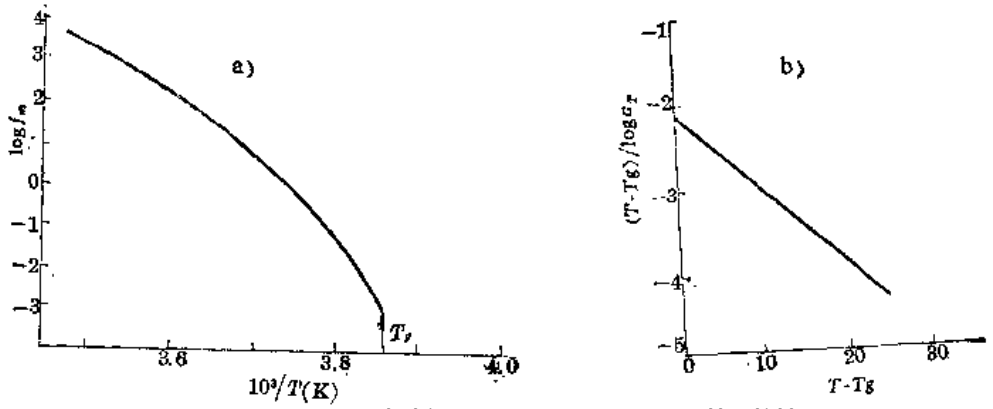



图 8-23 聚环氧氯丙烷的 $\alpha$ 松弛过程的温度依赖性

a—Arrhenius 图，b—WLF 图

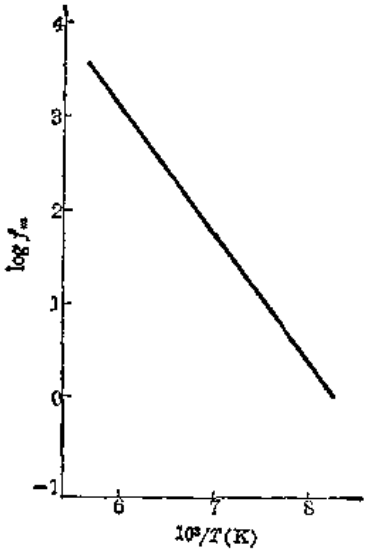



图 8-24 聚环氧氯丙烷的 $\beta$ 松弛过程的温度依赖性

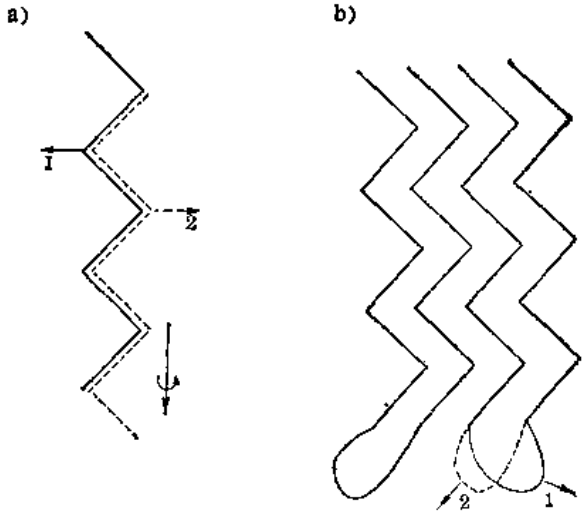


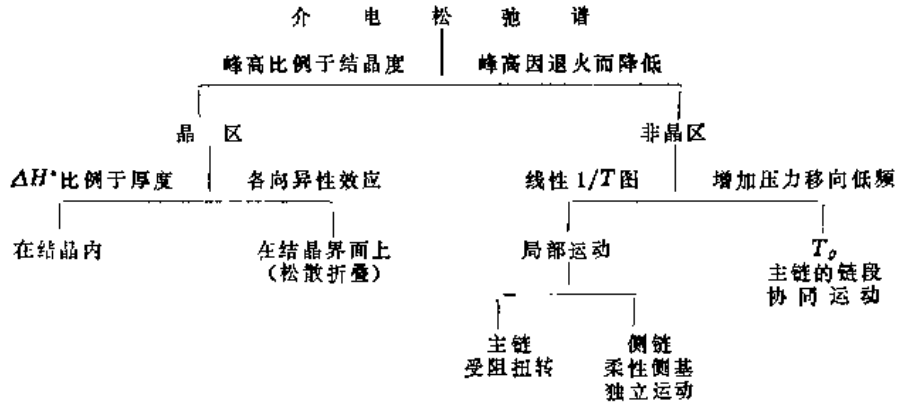

图 8-25 结晶区的松弛运动

a—链沿链轴方向的扭转和位移运动；b—链折叠部位的折叠运动

在部分结晶的聚合物中，结晶与非结晶区共存，使介电松弛谱变得更复杂，除了在非晶区的偶极取向之外，还有发生在结晶内和结晶的边界上的各种分子运动。用改变结晶度的办法，通常可以确定损耗峰是属于非晶区还是与晶相有关的。用淬火的方法使结晶度降低后，会使所有由非晶区引起的松弛过程的强度增加。与晶区相联系的松弛过程包括：(1) 晶区中高分子的链段运动。如伸直的锯齿形链沿链轴方向的扭转和位移运动(见图 8-25a)，这种松弛过程的活化能将直接比例于发生扭转的链段的长度；(2)结晶表面上的局部链段运动。如链折叠部位的折叠运动（见图 8-25b），和 (3)晶格缺陷处的基团的运动等。对于发生在晶区的松弛过程的这些解释，尚有待进一步研究。

对部分结晶的高聚物介电谱上损耗峰的命名，有时以下标 c 和 a 分别指示发生在晶区和非晶区的松弛过程。在一部分结晶高聚物的介电谱上，可能同时出现 $\alpha_c$ 和 $\alpha_a$ 两个 $\alpha$ 峰，分别对应于晶区和非晶区的 $\alpha$ 松弛过程。

综上所述，固体高聚物的介电松弛过程可以综合图示如下：



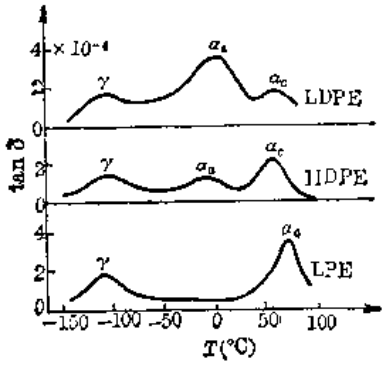




图 8-26 三种聚乙烯试样的介电谱（100千赫）
LDPE 低密度聚乙烯；HDPD 高密度聚乙烯；
LPE 线型聚乙烯

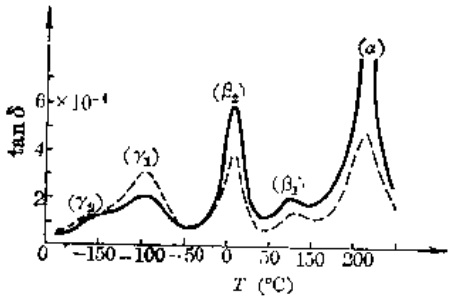
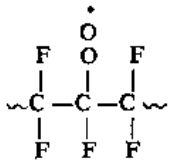



图 8-27 两种聚四氟乙烯试样的介电谱（1千赫）
结晶度：实线，90%；虚线，40%

在理论上，纯粹的非极性高聚物，由于 $\varepsilon''_m \approx 10^{-6}$，用一般的介电方法是难以检测的。然而，实际上非极性聚合物还是展示出清晰的介电谱，特别是用介电去极化方法（见后）和甚低频付利叶变换方法，可以在非极性高聚物中检测到很高的介电损耗峰。图 8-26 和图 8-27 给出了两个典型非极性聚合物的介电谱。尽管对这两个聚合物的介电谱上各损耗峰的松弛机理，文献上还有些争论，尤其是聚四氟乙烯的介电谱，则更加复杂。但是从不同结晶度试样的对照，不难看出聚乙烯的 $\alpha_c$ 是发生于晶区的松弛，而 $\alpha_a$（或标为 $\beta$）是发生在非晶区的。关于非极性高聚物能给出清晰的介电谱的原因，一般认为是由于轻微氧化而使它含有极性的羰基、过氧基或羟基的缘故。对于聚乙烯，有人用加热、紫外照射和高能辐射的方法使聚乙烯氧化，并从介电数据和红外光谱的对比确定，聚乙烯的松弛主要是由氧化而生成的统计地分布在主链上的羰基造成的。对聚四氟乙烯，其过氧自由基



极其稳定，则是早为人们所熟知了的，≡COO· 基团的偶极矩比 ≡CF 基小，它的存在使得

极矩的对消遭到破坏，形成有效偶极矩。类似的可能基团有还




鉴于高聚物的各种介电松弛过程与不同尺寸运动单元的分子运动密切相关，介电谱是高聚物内部分子运动状况的一种真实的写照。因此，测量高聚物的介电谱，成为研究高聚物分子运动的一种重要手段。

物质的分子运动直接受各种结构因素的制约，高聚物的分子运动是其内部结构特征和物理状态的反映，因而高聚物的介电谱的测量，广泛地应用于高聚物结构的研究。支化会引起与在支化点处分子运动有关的松弛过程；结晶度的变化使与晶区和非晶区的分子运动相关的松弛峰高度改变；交联抑制链段的运动使 $\alpha_a$ 移向高温和变宽；取向会使试样的松弛特性出现明显地各向异性；共聚使损耗峰的位置和状态随组成不同而变化；增塑提高链段的活动性使$\alpha_a$移向低温，等等。此外，其他添加剂、杂质和共混，以至老化、降解等也都在高聚物的介电谱上有各自的特征表现，所以介电谱还用于对添加剂、杂质和共混体系的分析，对高聚物的固化过程、老化降解过程的研究，它也是一种不可缺少的工具。

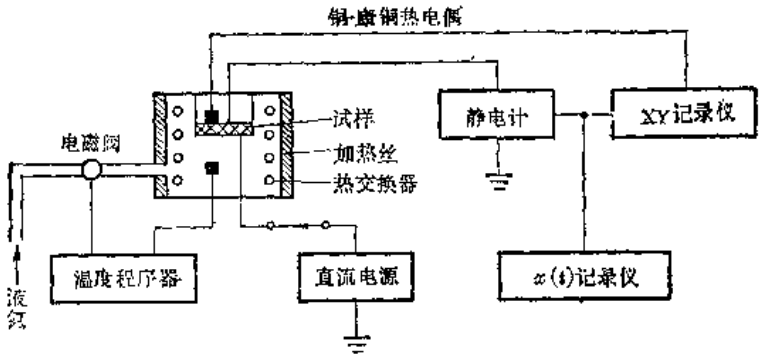



图 8-28　去极化介电谱仪工作原理图

用于测量高聚物介电谱的方法，除了电桥法等经典方法之外，七十年代初出现了介电去极化法（亦称热释电流法）和富利埃变换介电谱两种新方法，由于它们的优越性，成了研究介电性质的先进工具。这里只对介电去极化法作简略地介绍。这个方法原是用于测量低分子有机或无机化合物的释放电荷的，七十年代初才被应用于研究高聚的结构转变。图8-28是去极化介电谱仪的示意图，其原理是使试样程序升温到高聚物的主转变温度以上某处，以10千伏/厘米电场使试样极化一定时间，在撤去电场之前让试样按一定速度缓缓冷却至－150℃，撤去电场，接上静电计，使静电计的

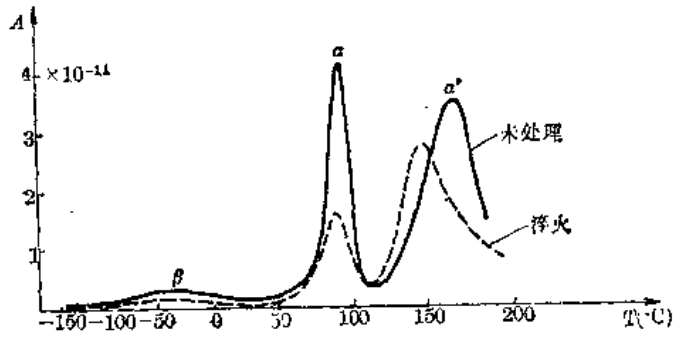



图 8-29　聚氯乙烯的去极化介电谱。
极化电场10千伏/厘米，温度 150℃，加热和冷却速度 1℃/分，虚线冷却速度 10℃/分

内阻比试样小得多，再程序升温并记录放电电流。图 8-29 便是 PVC 试样得到的去极化介电谱（亦称热激发电流谱）。

## 第三节　高聚物的导电性[3,5,9,10]

### 8.3.1　材料导电性的表征

材料的导电性是用电阻率 $\rho$ 或电导率 $\sigma$ 来表示的。当试样加上直流电压 $U$ 时，如果流过试样的电流为 $I$，则按照欧姆定律，试样的电阻 $R$ 为

$$R=\frac{U}{I} \tag{8-66}$$

试样的电导 $G$ 为电阻的倒数

$$G=\frac{1}{R}=\frac{I}{U} \tag{8-67}$$

电阻和电导的大小都与试样的几何尺寸有关，不是材料导电性的特征物理量。试样的电阻与试样的厚度 $h$ 成正比，与试样的面积 $S$ 成反比

$$R=\rho\frac{h}{S} \tag{8-68}$$

比例常数 $\rho$ 称为电阻率，单位是欧·米，是单位厚度和单位面积试样的电阻值。类似地，对试样的电导有

$$G=\sigma\frac{S}{h} \tag{8-69}$$

比例常数 $\sigma$ 称为电导率，单位是欧$^{-1}$·米$^{-1}$，是单位厚度、单位面积试样的电导值。显然，电阻率与电导率都不再与试样的尺寸有关，而只决定于材料的性质，它们互为倒数，都可用来表征材料的导电性。

材料的导电性是一个跨越很宽范围的性质。公认的最好绝缘体，如石英、聚苯乙烯、聚乙烯和聚四氟乙烯，电导率极小，约在 $10^{-18}$ 欧$^{-1}$·米$^{-1}$ 数量级，而金属在低温下的超导体，如铅在 4K 下，电导率却高得难以测量，在 $10^{26}$ 欧$^{-1}$·米$^{-1}$ 以上。工程上习惯将材料根据导电性粗略地划分为超导体、导体、半导体和绝缘体（电介质）四大类，它们的电导率、电阻率范围如下：

| 材　　料 | 电阻率（欧·米） | 电导率（欧$^{-1}$·米$^{-1}$） |
|---|---|---|
| 超 导 体 | $\leqslant 10^{-8}$ | $\geqslant 10^{8}$ |
| 导　　体 | $10^{-8}$—$10^{-5}$ | $10^{5}$—$10^{8}$ |
| 半 导 体 | $10^{-5}$—$10^{7}$ | $10^{-7}$—$10^{5}$ |
| 绝 缘 体 | $10^{7}$—$10^{18}$ | $10^{-18}$—$10^{-7}$ |

材料的导电性是由于物质内部存在传递电流的自由电荷，这些自由电荷通常称之为载流子，它们可以是电子、空穴，也可以是正、负离子。这些载流子在外加电场的作用下，在物质内部作定向运动，便形成电流。因此材料导电性的优劣，应该与其所含载流子的多少以及这些载流子运动的速度有关，也就是说，作为表征材料导电性的宏观物理量的电导

率，和与载流子有关的一些微观物理量之间，必定存在着某种关系。

让我们来考察材料中与外加电场方向相平行的一假想长方体里，载流子运动的情况（见图 8-30）。如果长方体里的载流子浓度（即单位体积内载流子的数目）为 $N$，每个载流子上所带的电荷量为 $q$，载流子在外加电场 $E$ 作用下，在电场方向的平均速度为 $v$，当取长方体的长度在数值上等于 $v$ 时，则 1 秒钟内，长方体里所有的载流子将全部通过端面 $A$ 或 $B$，设长方体 $A$、$B$ 两个端面的面积为 $S$，则流过长方体端面的电流 $I$ 表示为

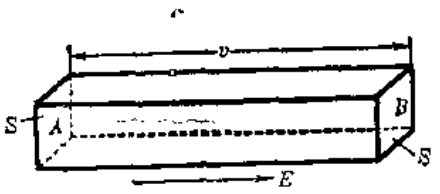


图8-30 推导关系式$\sigma=Nqu$的示意图

$$I=NqvS \tag{8-70}$$

而载流子的迁移速度 $v$ 通常与外加电场强度 $E$ 成正比

$$v=\mu E \tag{8-71}$$

式中比例常数 $\mu$ 为载流子的迁移率，是单位场强下载流子的迁移速度，单位为米$^2$·伏$^{-1}$·秒$^{-1}$。根据式（8-67）、（8-69）至（8-71），便可得出

$$\sigma=Nq\mu \tag{8-72}$$

即材料的电导率等于载流子浓度、迁移率以及每个载流子荷电量的乘积。因此，也可以说，载流子浓度和迁移率是表征材料导电性的微观物理量。

### 8.3.2 高聚物的导电特点

长期以来，一直认为有机高分子材料的导电性是很低的，在本质上属于绝缘体范围。但是实际上远非如此。尽管大量高聚物是作为绝缘材料使用的，可是某些高聚物却具有半导体、导体的电导率，甚至人们已经设想出高分子超导体模型，并正在努力进行研究。

从导电机理来看，在高聚物中，存在电子电导，也存在离子电导，即导电载流子可以是电子、空穴，也可以是正、负离子。一般地说，大多数高聚物都存在离子电导，首先是那些带有强极性原子或基团的聚合物，由于本征解离，可以产生导电离子。此外，在合成、加工和使用过程中，进入聚合物材料的催化剂、各种添加剂、填料以及水份和其他杂质的解离，都可以提供导电离子，在没有共轭双键的、电导率很低的那些非极性高聚物中，这种外来离子，成了导电的主要载流子，因而这些高聚物的主要导电机理是离子电导。而共轭聚合物、聚合物的电荷转移络合物、聚合物的自由基-离子化合物和有机金属聚合物等聚合物导体、半导体则具有强的电子电导。例如在共轭聚合物中，分子内存在空间上一维或二维的共轭双键体系，$\pi$ 电子轨道互相交迭使 $\pi$ 电子具有类似于金属中自由电子的特征，可以在共轭体系内自由运动，分子间的电子迁移则通过“跳跃”机理来实现。

在一般高聚物中，特别是那些主要由杂质解离提供载流子的高聚物中，载流子的浓度是很低的。尽管离子杂质浓度低到对于其它性质完全可以忽略的等级，它对高绝缘材料电导率的影响却仍然是不可忽视的。

离子电导与电子电导各有自己的许多特点，但是在大多数高聚物中，由于导电性很小，确定它属于那一种导电机理并不是很容易的。确定离子电导存在最直接的办法是直接检测离子的存在或离子到达电极时放电而形成的电极产物，可是，高聚物中进行这种检测是困难的。假定高聚物的电导率为 $10^{-9}$ 欧$^{-1}$·米$^{-1}$，在横截面积为 100 毫米$^2$，厚 1 毫米的试

样上，施加100伏电压，那么每小时在电极上只能产生约$10^{-11}$米³的气体，可见直接检测的困难之大是不容置疑的。离子的迁移与高聚物内部自由体积的大小密切有关，自由体积越大，离子迁移越易进行，迁移率越大；电子与空穴的迁移则相反，分子间互相靠近，有利于电子的“跳跃”通过，甚至可能产生$\pi$电子轨道的交叠，从而造成电子的直接通道。因此对聚合物施加静压力将使离子电导降低，电子电导升高，这一原理可以作为鉴别高聚物导电机理的一种方法。

实际上，在高聚物中，可能两类载流子同时存在，两种导电机理都起作用，试验条件的影响又增加了复杂性，使得对有些高聚物的导电机理鉴别，有时出现互相矛盾的结论。

### 8.3.3 表面电阻率和体积电阻率

在高聚物的导电性表征中，有时需要分别表示高聚物表面和体内的不同导电性，常常分别采用表面电阻率和体积电阻率来表示。

表面电阻率$\rho_s$规定为单位正方形表面上两刀形电极之间的电阻。如果刀形电极的长度$l$和两电极间的距离$b$不相等（见图8-31），则可采用与式（8-68）相似的关系式

$$\rho_s = R_s\frac{l}{b} \tag{8-73}$$

从实测的表面电阻计算表面电阻率$\rho_s$。上式也可以写成

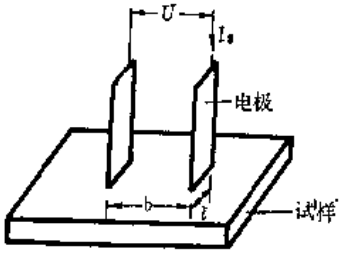


图8-31 刀形电极示意图

$$\rho_s = \frac{U/b}{I_s/l} \tag{8-74}$$

因而可以说，表面电阻率是沿试样表面电流方向的直流场强与该处单位长度的表面电流之比。$\rho_s$的单位是欧姆。

类似地，对体积电阻率$\rho_v$有

$$\rho_v = R_v\frac{S}{h} = \frac{U/h}{I_v/S} \tag{8-75}$$

式中$h$是试样的厚度（即两电极之间的距离），$S$是电极的面积，$U$是外加电压，$R_v$和$I_v$是测得的体积电阻和体积电流。因此，体积电阻率是体积电流方向的直流场强与该处体积电流密度之比。$\rho_v$的单位是欧·米。在提到电阻率而又没有特别指明的地方通常就是指体积电阻率。

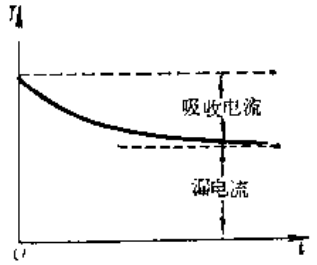


图8-32 高聚物的电流-时间曲线

实际测量时，如果直接把简单的电极加在试样上，那末测得的电流是$I=I_s+I_v$，电阻是$R=R_sR_v/(R_s+R_v)$，因而得不到$\rho_s$和$\rho_v$。为了分别测量$\rho_s$和$\rho_v$，必须采用特殊的电极系统，用保护电极消除两种电流中的一种。此外，由于大多数高聚物的高绝缘特性，也给测量带来一系列问题。其中最突出的是由于高聚物在电场中的极化引起的介质吸收现象，使测量开始时观察到的电流大于实际电导电流，并且随时间而衰减（图8-32），各种高聚物的极化过程长短不同，吸收电流持续的时间也不同，这无疑给精确测量和比较各种高聚物的导电性增加了困难。对低电阻率试样的测量，则需着重设法避免电极和试样之间的接触电阻对测量结果的影响。

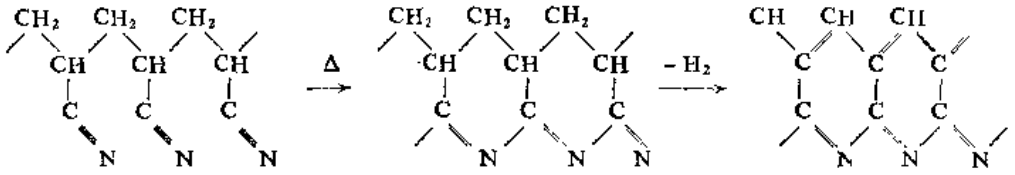
### 8.3.4 高聚物的导电性与分子结构的关系

分子结构是决定高聚物导电性的内在因素，也是最重要的因素。

饱和的非极性高聚物具有最好的电绝缘性能。它们的结构本身既不能产生导电离子，也不具备电子电导的结构条件，有人从理论上计算高聚物绝缘体的电阻率高达$10^{23}$欧·米，这比实测值高出好几个数量级。实际上聚苯乙烯电阻率约$10^{18}$欧·米，而聚四氟乙烯、聚乙烯则在$10^{16}$欧·米左右，这正好说明高聚物绝缘体的载流子可能来自结构以外的因素，经纯化后高聚物的电阻率会有数量级的增加，这一事实证明了上述论点。

极性高聚物的电绝缘性次之。聚砜、聚酰胺、聚丙烯腈和聚氯乙烯等的电阻率约在$10^{12}$—$10^{15}$欧·米之间。这些聚合物中的强极性基团可能发生微量的本征解离，提供本征的导电离子。同时，这些聚合物的介电常数较高，在其中，杂质离子间的库仑力将降低，使解离平衡移动，从而增加载流子浓度。这些可能是极性高聚物的电阻率低于非极性高聚物的原因。

共轭高聚物是高分子半导体材料。由于π电子在共轭体系内的去定域化，提供了大量的电子载流子，而且，这些π电子在共轭体系内又有很高的迁移率，使这类材料的电阻率大幅度降低。可是聚苯乙炔电导率仍低于$10^{-12}$欧$^{-1}$·米$^{-1}$，可能主要是由于苯环侧基的立体位阻妨碍链在较长范围内取平面构象，使共轭体系受到损害的缘故。聚氮化硫$(SN)_n$由于不存在上述困难，使分子链保持住良好的共轭体系，且能结晶成纤维状，由于结晶，分子间紧密堆砌也有利于电子载流子的过渡，因而在纤维轴方向上电导率高达$10^5$欧$^{-1}$·米$^{-1}$。有些有机高聚物热裂解最后能形成类似石墨的结构。聚酰亚胺在600—800℃下分阶段真空热裂解，产物具有大片稠环结构，电导率达$5\times10^4$欧$^{-1}$·米$^{-1}$。由于大多数共轭聚合物都是不溶不熔的固体或粉末，难以加工成型，力学性质不佳，限制了它们的应用。作为一种补救办法，对于热裂解高聚物，采用先加工成型后热裂解的方法，例如用牵伸的聚丙烯腈纤维热裂




解环化、脱氢形成的双链含氮芳香结构的产物，称为黑Orlon，电导率为$10^{-1}$欧$^{-1}$·米$^{-1}$，进一步热裂解到氮完全消失，可得电导率高达$10^5$欧$^{-1}$·米$^{-1}$数量级的高抗张碳纤维。

电荷转移络合物和自由基-离子化合物是另一类高电子电导性的有机化合物。它是由电子给予体和电子接受体之间靠电子的部分或完全转移而形成的

$$D+A\rightarrow D^{\delta+}A^{\delta-}\quad \text{电荷转移络合物}$$

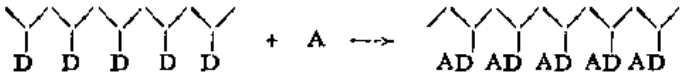
$$D+A\rightarrow D^{+}A^{-}\quad \text{自由基-离子化合物}$$

电荷转移络合物在其晶相中是以电子给予体和电子接受体交替紧密堆砌的

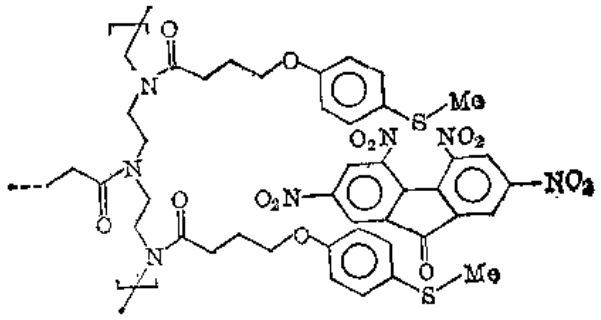
……DADADADA……

形成相当脆性的固体，其电导性是通过电子给予体与电子接受体之间的电荷转移而传递电子造成的，因而电导率具有明显地各向异性，沿交替堆砌的方向最高。为了将这种高电子电

导性与柔性长链聚合物的韧性和可加工性结合起来，有人把电子给予体结构作为侧基接到高分子主链上，然后加入电子接受体化合物，以形成聚合物的电荷转移络合物

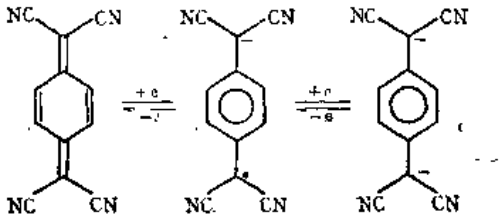



例如选择聚乙撑亚胺为主链，电子给予体单元是甲巯基苯氧基，而以 2,4,5,7-四硝基芴酮作为电子接受体，则得到的聚合物络合物为



电导率为 $10^{-9}$欧$^{-1}$·米$^{-1}$。也可采用聚 2-乙烯吡啶或聚乙烯咔唑作为高分子电子给予体，碘作电子接受体，聚 2-乙烯吡啶-碘已在高效率固体电池 Li-$I_2$ 原电池中得到了实际应用，电导约 $10^{-1}$欧$^{-1}$·米$^{-1}$，聚乙烯咔唑-碘的电导率约$10^{-2}$欧$^{-1}$·米$^{-1}$。

自由基-离子化合物中，主要以四氰代对二次甲基苯醌 (TCNQ) 为电子接受体，它能接受电子形成自由基-负离子或双负离子

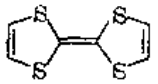


$E_1=0.127$伏　$E_2=-0.219$伏

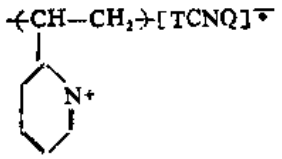
从氧化还原电势 $E$ 可以看出，自由基-负离子 $TCNQ^-$ 具有很好的稳定性，因此 TCNQ 易与强电子给予体形成自由基-离子化合物。如在 TCNQ 溶液中加入碘化锂，可发生如下反应

$$TCNQ+LiI\rightleftharpoons Li^+TCNQ^- +\frac{1}{2}I_2\downarrow$$

已得到电导率高达 $10^3$欧$^{-1}$米$^{-1}$ 的自由基-离子化合物是由TCNQ 与四硫代富瓦烯 (TTF)

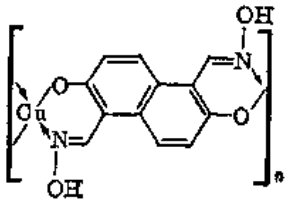


形成的，在其中，生成的自由基-离子本身紧密整齐堆砌，形成电子通道，电子的迁移是通过中性分子——自由基-离子——双基离子间互相转变时的电子交换来实现的，因而电导性也有明显地各向异性。如果用聚合物正离子作为主链，把 TCNQ 自由基-负离子串起来，则可得到聚合物的自由基-离子化合物。理想的正离子中心应是极性的和芳香的，如聚 2-乙烯吡啶

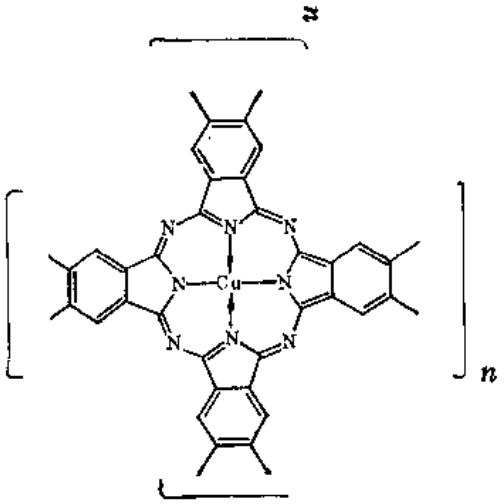


选择立体规整聚合物，使聚合物在固体中取合适的构象以允许 TCNQ 单元形成良好的整齐堆砌，可以希望得到最佳的电导率，目前得到最高电导率为 1 欧$^{-1}$·米$^{-1}$，虽比非聚合物要小得多，但可溶解浇注成膜。还制得含 TCNQ 的弹性体，虽电导率仅 $10^{-6}$ 欧$^{-1}$·米$^{-1}$，但拉伸到 80%，电导性仍能不受破坏。

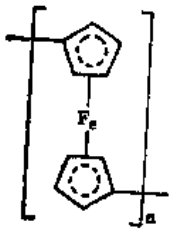
有机金属聚合物是将金属原子引入聚合物主链。由于有机金属基团的存在，使聚合物的电子电导增加，其原因是金属原子的 $d$ 电子轨道可以和有机结构的 $\pi$ 电子轨道交叠，从而延伸分子内的电子通道，同时，由于 $d$ 电子轨道比较弥散，它甚至可以增加分子间的轨道交叠，从而在结晶的近邻层片间架桥。已得到 1,5-二甲酰 2,6-二羟基萘二肟的二价铜的络合物



其电导率达 $10^{-3}$—$10^{-2}$ 欧$^{-1}$·米$^{-1}$。聚铜酞菁具有二维电子通道的平面结构



电导率高达 5 欧$^{-1}$·米$^{-1}$。当有机金属聚合物中的过渡金属原子存在混合氧化态时，则它可以提供一种新的、与有机骨架无关的导电途径，电子直接在不同氧化态的金属原子间传递，就像在自由基-离子化合物中，电子直接在自由基-离子的不同氧化态之间传递一样，因为电子传递完全不需要有机骨架参与，所以即使有机骨架是非共轭的也没有关系。聚二茂铁



原为绝缘体，当部份二价铁被氧化成三价铁时，则电导率提高到 $10^{-4}$ 欧$^{-1}$·米$^{-1}$。

### 8.3.5 影响导电性的其他因素

除了上面讨论的之外，还有一些结构因素对高聚的导电性有明显地影响。

分子量对高聚物导电性的影响与高聚物的主要导电机理有关。对于电子电导，因分子量增加延长了电子的分子内通道，电导率将增加，对于离子电导则随分子量的减少直到链端效应使高聚物内部自由体积增加时，因离子迁移率增加，导电率将增加。

结晶与取向使绝缘高聚物的电导率下降，因为在这些高聚物中，主要是离子电导，结晶与取向使分子紧密堆砌，自由体积减小，因而离子迁移率下降。如聚三氟氯乙烯结晶度从10% 增加至 50%时，电导率下降 10—1000 倍。但是对于电子电导的高聚物，正好相反，结晶中分子的紧密整齐堆砌，有利于分子间电子的传递，电导率将随结晶度的增加而升高。

交联使高分子链段的活动性降低，自由体积减少，因而离子电导下降。电子电导则可能因分子间键桥为电子提供分子间的通道而增加。

杂质使绝缘高聚物的绝缘性能下降。因为对绝缘高聚物来说，导电载流子大都来自外部，杂质对其电导率的影响占有十分重要的地位。其中特别值得重视的是水份的影响，因为空气湿度对高聚物的影响是普遍存在的问题，而水份使高聚物的电导率升高作用又特别大。水本身就有微弱的电离，加之空气中的 $CO_2$ 或其他盐类杂质的溶解，将使离子载流子的浓度大为增加，从而大大提高电导率。有些本来电离度并不大的杂质，在水存在时，电离度将大大增加，因为物质的电离能与介质的介电常数成反比，水具有相当高的介电常数，使杂质的电离能大大降低，而物质的电离常数与电离能之间又是指数关系，因此介质的介电常数在指数项中强烈影响离子的浓度。

高聚物的电导性受湿度影响的程度，还与高聚物本身的极性和多孔性有关。非极性高聚物是憎水性的，表面不受水分润湿，导电性受影响小。极性高聚物则表现亲水性，尤其是具有多孔性时，吸水性增加，因此导电性受影响更大。例如酚醛树脂浸渍的夹板，在90% 相对湿度下电阻率比未浸渍的大上千倍。

使高聚物的表面电阻率不受水分影响，在电讯和航空工业上尤为重要。飞机航行时，从低温高空突然飞入高湿度的气流中，往往会因机身结冰，通讯设备的表面电阻降低，可能一时失去效用，所以对于绝缘材料，不仅要求绝缘性能好，还要求它的电阻值不受湿度的影响，为此，防潮性能特别好的有机硅树脂常常作为表面处理剂使用。

各种添加剂对高聚物的导电性来说，也是一些外来的杂质。其中特别是极性的增塑剂和稳定剂，离子型催化剂，导电的填料等，对导电性的影响更大。

对于聚四氟乙烯、聚苯乙烯和聚乙烯等高绝缘性能的高聚物来说，残留的催化剂和添

加的微量稳定剂等，往往是降低材料绝缘性能的主要杂质，为了获得高的电绝缘性能，需要仔细清除残留的催化剂，或努力选用高效催化剂，在稳定剂等添加剂的使用上，也需谨慎选用。

增塑剂在聚氯乙烯中大量使用，加入增塑剂，使链段的活动性增加，自由体积增加，因而提高离子载流子的迁移率，如果采用极性增塑剂，增塑剂也会电离而增加离子浓度，使导电性显著增加。

导电填料的加入会提高高聚物的导电性。例如为提高聚乙烯的耐紫外老化性能，加入3%碳黑，可使电导率提高几个数量级。利用这一性质，研究和发展了一大类导电复合材料，它们都是用聚合物作为粘结组分，与碳黑、金属细粉或导电纤维等导电组分混合加工而成的，根据导电组分的种类、粒度、表面接触电阻以及含量等因素的变化，可以得到适合于不同需要的各种导电等级的复合材料，并已被广泛应用。

温度对大多数高聚物的导电性的影响，可以用下面电阻率$\rho$与温度之间的指数关系式表示

$$\rho = Ae^{E/RT} \tag{8-76}$$

式中$A$是比例常数，$E$是活化能，$R$是气体常数，不管是离子电导，还是电子电导，从这两种导电机理出发，都得到上述形式的关系。这个关系式表明，高聚物的电阻率随温度的升高而急剧地下降，这主要是因为随温度的升高，高聚物中的导电载流子浓度急剧增加的缘故。从图8-33上可以看出，这些高聚物的电阻率-温度依赖性确实符合式(8-76)的关系，其中聚乙烯吡啶(PVP)-TCNQ是属于电子电导型的，而其它的则主要是离子电导型的。

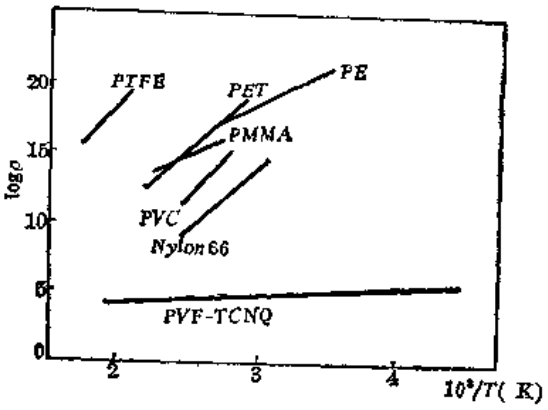



图8-33 几种高聚物的导电性和温度的关系（PVP为聚乙烯吡啶）

在绝缘高聚物的玻璃化温度区，电阻率的温度曲线发生了突然的转折，玻璃化温度上、下的曲线斜率不同。这是由于高聚物的链段活动性增加导致离子迁移率增加的结果。这种性质也可被利用来测量高聚物的玻璃化温度。

## 第四节 高聚物的介电击穿[5,11,12]

### 8.4.1 介电击穿现象和介电强度

前面几节都是讨论高聚物在弱电场中的行为的。在强电场($10^7$—$10^8$伏/米)中，随着电场强度进一步升高，电流-电压间的关系已不再符合欧姆定律，$dU/dI$逐渐减小，电流比电压增大得更快（见图8-34），当达到$dU/dI=0$时，即使维持电压不变，电流仍然继续增大，材料突然从介电状态变成导电状态。在高压下，大量的电能迅速地释放，使电极之间的材料局部地被烧毁，这种现象就称为介电击穿。$dU/dI=0$处的电压$U_b$称为击穿电压。击穿电压是介质可承受电压的极限。

虽然介电击穿与力学破坏相似，总是与材料的局部不完善性或某种弱点有关，人们还

是试图定义一种相应的材料性质。由于一种绝缘体存在着一个能长期承受而不被破坏的最大电压，自然地引出了介电强度的概念。介电强度的定义是击穿电压与绝缘体厚度 $h$ 的比值，即材料能长期承受的最大场强：

$$E_b=\frac{U_b}{h} \tag{8-77}$$

$E_b$ 就是介电强度，或称击穿场强，其单位是兆伏/米。由于高聚物作为绝缘材料用在电气设备和器件上，发生介电击穿而遭到破坏的现象是时常遇到的，因而介电强度是高分子绝缘材料的又一项重要的指标。

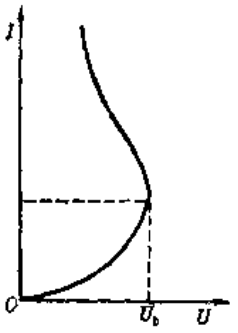



图 8-34 介质的电流-电压关系

### 8.4.2 高聚物介电击穿的机理

高聚物的介电击穿按其形成的机理，大致可分为本征击穿、热击穿和放电引起的击穿三种主要形式。

本征击穿 在高压电场作用下，高聚物中微量杂质电离产生的离子和少数自由电子，受到电场的加速，沿电场的方向作高速运动，当电场高到使它们获得足够的能量时，它们与高分子碰撞，可以激发出新的电子，这些新生的电子又从电场获得能量，并在与高分子的碰撞过程中激发出更多的电子，这一过程反复进行，自由电子雪崩似的产生以致电流急剧上升，最终导致高聚物材料的电击穿；或者因为电场强度达到某一临界值时，原子的电荷发生位移，使原子间的化学键遭到破坏，电离产生的大量价电子直接参加导电，导致材料的电击穿。

决定本征击穿的主要因素是高聚物的结构与电场强度，与冷却的条件、外加电压的方式和时间以及试样的厚度无关。但是关于高聚物的本征击穿与其化学结构的关系，到目前为止，人们还知道得很少，为了根据高聚物的结构，预言其本征击穿场强，需要对高聚物中的电子状态和迁移率有更加深入和详尽的了解，这还有待于进一步研究。

热击穿 在高压电场作用下，由于介电损耗所产生的热量来不及散发出去，热量的积累使高聚物的温度上升，而随着温度的升高，高聚物的电导率按指数规律急剧增大，电导损耗产生更多的热量，又使温度进一步升高，这样恶性循环的结果，导致高聚物的氧化、熔化和焦化以至发生击穿。

热击穿是被研究得最清楚的一种介电击穿方式。Wagner 最先用数学方法建立了热击穿理论，虽然由于过分简化，理论还有缺点，但是数学处理简单，结果又能说明热击穿的基本实验事实，至今仍被沿用，下面作简单介绍。

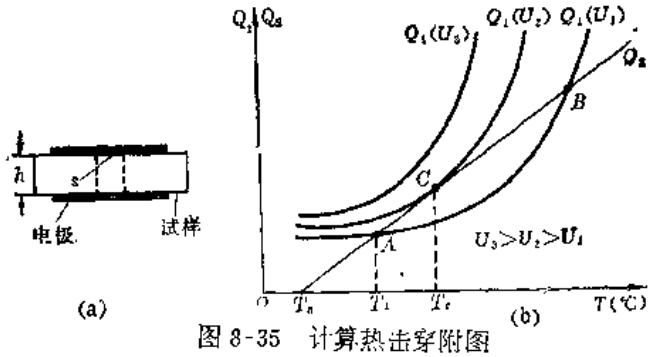



图 8-35 计算热击穿附图
a——试样；b——发热和散热曲线

考察一厚度为 $h$ 的电介质板状试样，假设其内部存在电阻较周围部分小的弱处，加上电压 $U$ 后，电流主要集中在截面积为 $S$ 的沟道里（见图 8-35a），则沟道每分钟发生的热量 $Q_1$ 为

$$Q_1=0.24\ U^2\frac{S}{\rho h} \tag{8-78}$$

式中 0.24 为热功当量。采用电介质的电阻率 $\rho$ 与温度 $T$ 关系的指数形式

$$\rho=\rho_0 e^{-aT} \tag{8-79}$$

代入式（8-78）得

$$Q_1=0.24\,U^2\frac{S}{\rho_0 h}e^{aT} \tag{8-80}$$

而每秒钟沟道散出的热量 $Q_2$ 与沟道的截面积 $S$ 和沟道平均温度 $T$ 与环境温度 $T_0$ 间的温差成正比

$$Q_2=\beta(T-T_0)S \tag{8-81}$$

式中 $\beta$ 是散热系数。可见 $Q_1$ 和 $Q_2$ 都是温度的函数，（图 8-35b）给出了其曲线，不同的外加电压下的发热曲线是一组指数曲线，而散热曲线是一根直线。

当外加电压较低，如为 $U_1$ 时，$Q_1(U_1)$ 与 $Q_2$ 相交于 $A$、$B$ 两点，在 $A$ 点对应的温度 $T_1$ 以下，由于 $Q_1(U_1)>Q_2$，发热量大于散发量，电介质温度将升高，达到 $T_1$ 时，$Q_1(U_1)=Q_2$，发热量与散热量相平衡，电介质的温度将稳定在 $T_1$，在 $T>T_1$ 时，由于 $Q_1(U_1)<Q_2$，散热将促使试样温度下降，直到回复到 $T_1$ 为止。只有在温度超过 $B$ 点对应的温度时，才会出现 $Q_1(U_1)>Q_2$，而使试样温度上升，以至最终发生热击穿。

当外加电压升高到 $U_2$ 时，$Q_1(U_2)$ 与 $Q_2$ 只有一个切点 $C$，在温度低于 $C$ 点对应的温度 $T_c$ 时，$Q_1(U_2)>Q_2$，试样温度将上升，到 $T=T_c$ 时，$Q_1(U_2)=Q_2$，发热量与散热量达到平衡，但是如果由于偶然的微小温度波动，出现 $T>T_c$ 时，则 $Q_1(U_2)>Q_2$，使试样温度不断升高直到发生热击穿，可见 $C$ 点是一个不稳定的平衡点，$U_2$ 就是发生热击穿的临界电压 $U_b$。在 $C$ 点处有

$$0.24\,U_b^2\frac{S}{\rho_0 h}e^{aT_c}=\beta(T_c-T_0)S \tag{8-82}$$

而且在切点 $C$ 处，曲线与直线斜率相等

$$0.24\,aU_b^2\frac{S}{\rho_0 h}e^{aT_c}=\beta S \tag{8-83}$$

联立式（8-82）与（8-83），解出热击穿电压 $U_b$

$$U_b=\sqrt{\frac{\beta\rho_0 h}{0.24ae}}e^{-aT_0/2} \tag{8-84}$$

上式结果说明，热击穿电压与环境温度有关，温度升高，击穿电压按指数规律下降；也与散热条件有关，散热系数愈小击穿电压愈低。此外，因为热击穿过程是热量积累的过程，需要一定时间，因此加压时间，升压速度对击穿电压有显著的影响，脉冲式加压比缓慢升压下的击穿电压要高得多。

*放电引起的击穿* 在高压电场作用下，高聚物表面和内部气泡中的气体，因其介电强度（约3兆伏/米）比高聚物的介电强度(20—1500兆伏/米)低得多，首先发生**电离放电**。放电时被电场加速的电子和离子轰击高聚物表面，可以直接破坏高分子结构，放电产生的热量可能引起高分子的热降解，放电生成的臭氧和氮的氧化物将使高聚物氧化老化。特别是当高压电场是交变电场时，这种放电过程的频率成倍地随电场频率而增加，反复放电使高聚物所受的侵蚀不断加深，最后导致材料击穿。这种击穿造成的击穿通道呈特征的树枝状。

在实际应用中，高聚物的介电击穿一般既不是单纯的本征击穿，也不是典型的热击穿，而往往是气体放电引起的击穿，特别是当较低电压长时间作用时，气体放电造成的结构破坏更为突出。

### 8.4.3 高聚物的实际介电强度

纯粹均匀的固体绝缘高聚物的本征介电强度是很高的，通常超过 100 兆伏/米，为了

探索它和高聚物的结构关系，本征介电强度的测量成为一个重要的课题。长期以来，人们作了很大的努力，设计了特殊的电极系统，例如采用带有蒸发金属电极的凹型试样，或把试样与电极埋在固化的环氧树脂中，以设法避免空气或环境介质过早击穿和电场畸变的影响，虽然这些努力确实测到了高得多的介电强度数值，但本征击穿场强是否可被实际观测仍有是争议的。在这种意义上，本征击穿场强是实际测得的实验值的上限。

具体高聚物试样的介电强度，时常因为各种因素的影响而偏低，这些因素包括环境介质、物理状态、温度、加压方式和速度、电场频率、纯度以及所用电极的类型等等，而且它们对测量结果的影响往往甚至比结构因素更大，这就给精确测量聚合物的介电强度带来了很大的困难。为了比较测试的结果，必须严格规定统一的测试条件，当然，这样的标准测试得到的仍不是本征击穿场强。表 8-5 给出了若干常见高聚物的介电强度工程数据，从表上可以看出，同一种高聚物，薄膜试样比固体试样的数值要高得多，这可能是薄膜试样比较均匀，而固体试样含有较多缺陷之故。

表 8-5　若干高聚物的介电强度工程数据

| 高　聚　物 | $E_b$（兆伏/米） | 高　聚　物 | $E_b$（兆伏/米） |
|---|---|---|---|
| 聚　乙　烯 | 18—28 | 聚乙烯薄膜 | 40—60 |
| 聚　丙　烯 | 20—26 | 聚丙烯薄膜 | 100—140 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 18—22 | 聚苯乙烯薄膜 | 50—60 |
| 聚　氯　乙　烯 | 14—20 | 聚酯薄膜 | 100—130 |
| 聚　苯　醚 | 16—20 | 聚酰亚胺薄膜 | 80—110 |
| 聚　　砜 | 17—22 | 芳香聚酰胺薄膜 | 70—90 |
| 酚　醛　树　脂 | 12—16 | | |
| 环　氧　树　脂 | 16—20 | | |

图 8-36 给出了几种高聚物的介电强度-温度曲线，可以看出，高聚物的介电强度都随温度的升高而降低，这可以用载流子数目的增加来解释，各曲线在较高温度下的附加阶梯降落可能是自由体积改变的分子松弛过程引起的。

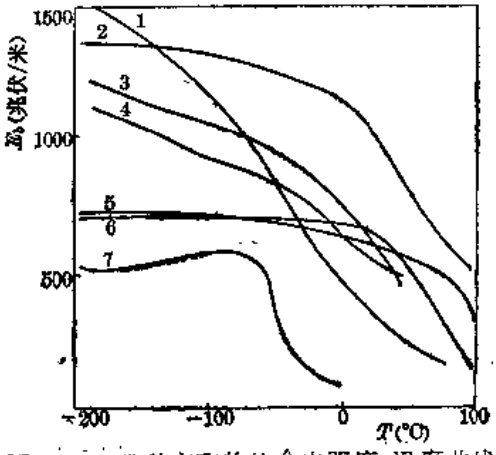


图 8-36　几种高聚物的介电强度-温度曲线
1——结晶聚乙烯醇；2——聚甲基丙烯酸甲酯；3——氯乙烯-醋酸乙烯共聚物；4——氯化聚乙烯（含氯55%）；5——聚苯乙烯；6——结晶聚乙烯；7——聚异丁烯

高聚物介电材料在使用期间的老化和变质，例如在强烈阳光下的化学降解或在拉伸应力下的开裂，都形成电学上的弱点，而严重地影响实际介电强度。因此，工业上为了改进产品的击穿性能，也常常模拟有关应用条件，设计特殊的试验，以评价材料在应用条件下的介电强度。

此外，由于击穿试验是一种破坏试验，因此这一性能指标有时用耐压试验来代替，即在高聚物制件上加一试验电压，经过一定时间后不发生击穿，即认为产品合格。

## 第五节　高聚物的静电现象[3,5,12]

### 8.5.1　实验现象

任何两种物质，互相接触或摩擦时，只要其内部结构中电荷载体的能量分布不同，在它们各自的表面就会发生电荷再分配，重新分离之后，每一种物质都将带有比其接触或摩擦前过量的正（或负）电荷，这种现象称为静电现象。高聚物在生产、加工和使用过程中，与其它材料、器件发生接触以至摩擦是免不了的，这时，只要高聚物中几百个原子中转移一个电子，就会使高聚物带有相当可观的电荷量，而使它从绝缘体变成了带电体。例如塑料从金属模具中脱出来时就会带电，合成纤维在纺织过程中也会带电，塑料、纤维和橡胶制品在使用过程中产生静电，更是常见。干燥的天气，脱下合成纤维的衣服时，经常可以听到放电的响声，如果在暗处，还可以看到放电的辉光，这可能是大家最熟悉的日常生活中的静电现象了。

由于一般高聚物的电绝缘性能很好，它们一旦带有静电，则这些静电荷的消除很慢，例如聚乙烯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯塑料产品得到静电荷后可保持几个月。表 8-6 列出了某些高聚物带静电的半衰期。

表 8-6　某些高聚物带静电的半衰期

| 聚合物 | 半衰期（秒） | |
|---|---|---|
| | 正电荷 | 负电荷 |
| 聚乙烯基咪唑 | 0.18 | 0.24 |
| 赛璐珞 | 0.30 | 0.30 |
| 聚 N,N-二甲基丙烯酰胺 | 0.66 | 0.48 |
| 聚丙烯酸 | 1.50 | 0.96 |
| 羊毛 | 2.50 | 1.55 |
| 棉花 | 3.60 | 4.80 |
| 聚 N-乙烯基吡咯酮 | 41.0 | 15.8 |
| 聚丙烯腈 | 667 | 687 |
| 尼龙 66 | 936 | 720 |

### 8.5.2　静电起电机理

静电起电较简单的情况是接触起电，即两种材料只是表面接触，而不发生任何摩擦，就分开来所造成的静电现象。这种简单的过程，对起电机理的研究是较为有利的。

对两种金属接触时接触表面的电荷转移现象，已作了很多研究。

电子克服原子核的作用，从材料表面逸出，所需要的最小能量，称为逸出功或功函数。不同物质的功函数不同。两种金属接触时，它们之间的接触电位差与它们的功函数之差成正比，这种接触在界面上形成电场，在电场作用下电子将从功函数小的一方向功函数大的

一方转移，直到在接触界面处形成的双电层产生的反向电位差与接触电位差相抵消时，电荷转移才停止，结果功函数高的金属带负电，功函数低的金属带正电。

电介质与金属接触时，界面上也必然发生类似的电荷转移，根据上述原理可以测出各种高聚物的功函数，表 8-7 给出了若干高聚物对金测得的功函数。

两种电介质接触时，它们之间的接触电位差应该也与它们的功函数之差成正比，接触起电的结果，同样应该是功函数高的带负电，而功函数低的带正电，因此有理由认为，表 8-7 中高聚物的顺序应该就是接触起电序，任意两种高聚物接触起电，位于表中前面的高聚物必带负电，后面的带正电。

**表 8-7　高聚物的功函数**

| 高聚物 | 功函数（电子伏特） | 高聚物 | 功函数（电子伏特） |
|---|---|---|---|
| 聚四氟乙烯 | 5.75 | 聚乙烯 | 4.90 |
| 聚三氟氯乙烯 | 5.20 | 聚碳酸酯 | 4.80 |
| 氯化聚乙烯 | 5.14 | 聚甲基丙烯酸甲酯 | 4.68 |
| 聚氯乙烯 | 5.13 | 聚乙酸乙烯酯 | 4.38 |
| 氯化聚醚 | 5.11 | 聚异丁烯 | 4.30 |
| 聚砜 | 4.95 | 尼龙 66 | 4.30 |
| 聚苯乙烯 | 4.90 | 聚氧化乙烯 | 3.95 |

摩擦起电的情况则要复杂得多，轻微摩擦时的起电特征与接触起电比较接近，但剧烈摩擦时起电特征却有很大的不同。

图 8-37 是尼龙 66 与不同功函数在金属在室温 $N_2$ 气氛中摩擦起电的实际结果，实验表明，金属与电介质摩擦起电，基本上是由它们的功函数高低决定的，对功函数高的金属，尼龙 66 带正电，对功函低的金属，尼龙 66 带负电。但是实验点的分散多少也反映出摩擦起电的复杂性。

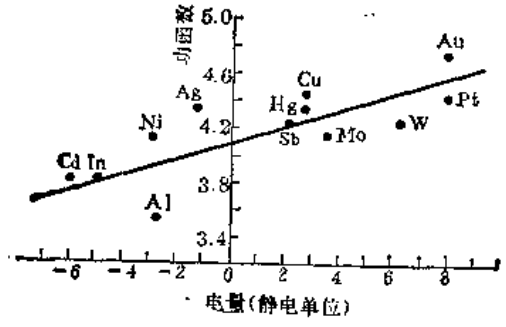



图 8-37　尼龙 66 与不同功函数的金属摩擦起电

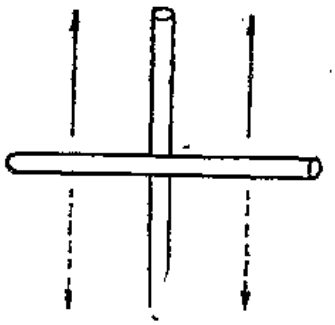


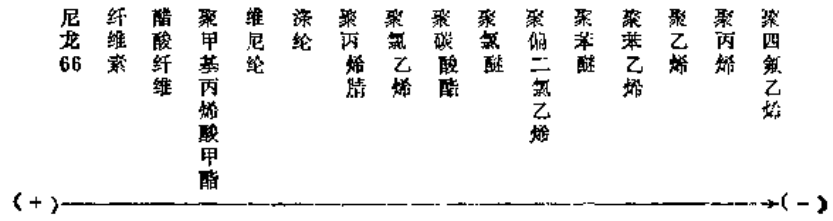
图 8-38　两棒非对称摩擦

在剧烈摩擦时，局部接触面以较高的速度相对运动，高聚物因而发热甚至软化，有时两接触面间还有质量的交换，这就使情况复杂化了。因此，有些材料摩擦带电的符号与接触面上的压力有关，粘胶丝就是这种两性带电体的一个例子，与不锈钢棒摩擦，压力小时它带正电，压力大时则带负电。甚至相同材料的两物体之间，剧烈摩擦有时也要带电，例如两根橡皮棒作非对称摩擦时（如图 8-38），动棒带正电，反复剧烈摩擦后，变成带负电

了。显然，对于这一事实，只用接触电位来解释是不行了。

根据高聚物摩擦起电所带电荷的符号，可以把它们排列成摩擦起电序（表 8-8），两种高聚物摩擦时，产生的电荷符号，可以按摩擦起电序来确定，较靠近正端的高聚物将带正电，较靠近负端的高聚物则带负电。实际上，不同作者实验得到的摩擦起电序稍有不同，这与他们的实验条件不同有关，但是总的来说，高聚物的摩擦起电序与其功函数大小的顺序基本上是一致的。

**表 8-8 高聚物的摩擦起电序**




### 8.5.3 静电的危害和防止

按照接触起电的原理，两种材料接触界面上电荷转移量 $Q$ 与它们的功函数差$(\phi_1-\phi_2)$和接触面积 $A$ 成比，在热力学平衡状态下有

$$Q=\alpha A(\phi_1-\phi_2) \tag{8-85}$$

所带静电如果只考虑由材料体内泄漏消除，则相当于电阻电容放电，电荷按指数规律衰减，

$$Q=Q_0e^{-t/\tau} \tag{8-86}$$

式中 $Q_0$ 是起始电量，$t$ 是时间，$\tau$ 称放电时间常数，与材料的介电常数 $\varepsilon$ 和电阻率 $\rho$ 有关

$$\tau=\epsilon_0\rho\varepsilon=8.85\times10^{-12}\rho\varepsilon \tag{8-87}$$

可见对大多数绝缘高聚物来说，静电消失的过程是进行得很慢的。如果接触和摩擦持续进行，或者接触面分离的时间比放电时间常数短得多，则必定发生静电的积聚。

静电的积聚，在高聚物加工和使用中造成了种种问题。在合成纤维生产中，静电使许多工序发生困难。例如吸水量不超过 0.5% 的干性纤维聚丙烯腈纺丝过程中，纤维与导辊摩擦所产生的静电荷，电压可达 15 千伏以上，不采取有效的措施，这些静电荷是不会很快自动消除的，从而使纤维的梳理、纺纱、牵伸、加捻、织布和打包等工序难以进行。在绝缘材料生产中，由于静电吸附尘粒和其他有害杂质，使产品的电性能大幅度下降。更严重的是这样摩擦产生的高压静电有时会影响人身或设备的安全。如果气体放电的电场强度按 4.0兆伏/米推算，它相当于表面电荷密度为$3.6\times10^{-5}$库仑/米$^2$，也就是说，只要在$5\times10^5$ Å$^2$面积上存在一个电子，所带的电荷就足以引起周围空气的放电。这样的电荷密度并不是很高的，因此，由摩擦静电引起的火花放电是常见的事。但是，这在有易燃易炸的气体、蒸汽和液体等存在的场合，却会酿成巨大的灾祸。例如易燃液体的塑料输送管道，矿井用橡胶传送带与塑料导辊等，都可能因摩擦静电积聚而发生火花放电，导致燃料起火、矿井爆炸的重大事故。

防止静电危害的发生，可以从抑制静电的产生和及时消除产生的静电两方面考虑。

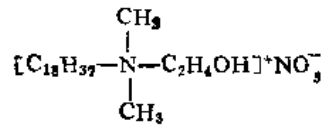
由于摩擦产生的静电电量和电位决定于摩擦材料的性质、接触面积、压力和相对速度等因素，可以通过选择适当的材料、减少静电的产生或使之互相抵消。例如选择两种以上的材料，使它们在摩擦过程中产生符号相反的静电自相抵消；也可以设法减小接触面积、压

力和速度，使摩擦产生的电荷量尽量减小。

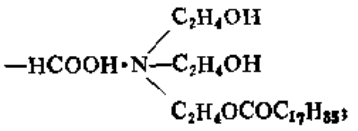
绝缘体表面的静电可以通过三条途径消失：（1)通过空气（雾气）消失，(2）沿着表面消失，(3)通过绝缘体体内消失。因此可在三方面采取适当的措施，消除已经产生的静电。

通过空气消除静电，主要依靠空气中相反符号的带电粒子飞来与绝缘体表面的静电中和，或让带电粒子获得动能而飞散。利用尖端放电原理，制成高压电晕式静电消电器，已在化纤、薄膜、印刷等生产中应用。在不允许有火花出现的场合，也可采用辐照使气体电离的方法消除静电。

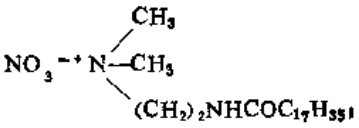
静电沿绝缘体表面消失的速度取决于绝缘体表面电阻率的大小。提高空气的湿度，可以在亲水性绝缘体表面形成连续的水膜，加上空气中的 $CO_2$ 和其他电离杂质的溶解，而大大提高表面导电性。进一步的方法是使用抗静电剂，它是一些阳离子或非离子型活性剂，象胺类、季铵类、吡啶衍生物和羟基酰胺等，国内广泛应用的抗静电剂 SN 是阳离子季铵型表面活性剂二甲基羟乙基十八烷基季铵硝酸盐

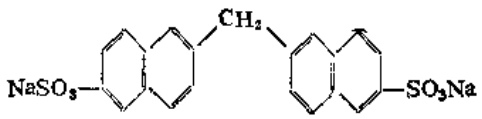


通常用喷雾或浸涂的办法涂布在高聚物表面，形成连续相，以提高表面的导电性。有时为了延长作用的时间，可将其加入塑料中，让它慢慢扩散到塑料表面而起作用。纤维纺丝工序中则采取所谓上油的措施，给纤维表面涂上一层具有吸湿性的油剂，它吸收空气中的水份而增加纤维的导电性，达到去静电的效果，这种油剂中常含有各种羟基化合物，或是一种含有三乙醇胺或少量乙二醇等的乳液，例如









静电通过绝缘体体内泄漏的速度，主要决定于绝缘体的电阻率大小，这在式（8-87）中已很清楚，一般来说，当聚合物电阻率小于 $10^7$ 欧·米时，即使产生静电荷，也会很快泄漏掉。为了提高高聚物的体积电导率，最方便的方法是添加炭黑、金属细粉或导电纤

维，制成防静电橡皮或防静电塑料。例如国内制造的一种防静电三角胶带，是掺炭黑的，其体积电阻率只有 $10^2$ 欧·米左右。

事物总是一分为二的。在人们认识了静电现象的规律之后，不只是消极地防止静电危害的发生，而可以合理地利用它来为人类服务。在工农业生产中，静电已被越来越广泛的利用，其中与高聚物有关的有静电涂敷、静电印刷、静电分离和混合等。

## 习题与思考题

(1)如果原子的核电荷为 $1.6\times10^{-19}$ 库仑，原子半径为 $10^{-10}$ 米，计算原子核在价电子处的原子内电场。试与一般外电场场强加以比较，（外电场场强一般不超过 $10^8$ 伏特/米），并讨论电子极化的大小。

(2) 试推导 Debye 色散方程式，并求出复介电常数的实部 $\varepsilon'$ 和虚部 $\varepsilon''$ 以及 $\varepsilon''_{max}$，$tg\,\delta_{max}$ 等特征值表式。

(3) 导出在交变电场中单位体积的介质损耗功率与电场频率的关系式，并讨论当 $\omega\to\infty$ 时介质的损耗情况。

(4) 假定某种高聚物的电导率为 $10^{-9}$ 欧姆$^{-1}$·米$^{-1}$，载流子迁移率借用室温下烃类液体中离子载流子的数值 $10^{-9}$ 米$^2$/伏·秒，计算高聚物的载流子浓度，并估算高聚物中重复单元的数量密度（假定重复单元分子量为 100），比较所得结果加以讨论。

## 参 考 文 献


[1] 李世璠，高分子电介质，上海科学技术出版社，(1958)，第四章。

[2] A. R. Blythe, Electrical Properties of Polymers , Cambridge University Press, London, (1979), Chapter 2.

[3] M. L. Miller, The Structure of Polymers, Reinhold, New York, (1966), Chapter 10.

[4] A. D. Jenkins, Polymer Science——A materials science handbook, Vol. 2, North-Holland Publishing, (1972), Chapter 18, 19.

[5] H. G. Elias, Macromolecules Vol. 1, Structure and Properties 2ndEd., Plenum Press, New York, (1984),Chapter 13.

[6] 同[2], Chapter 3.

[7] P. Hedvig, Dielectric Spectroscopy of Polymers, Akadémiai Kiadó, Budapest, (1977), Chapter 2, 4.

[8] N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley, London, (1967).

[9] 同[2], Chapter 5.

[10] 同[4], Chapter 17.

[11] 同[2], Chapter 6.

[12] A·Φ·华耳特尔，电介质物理，高等教育出版社，(1957)，第三篇，第三、四章。

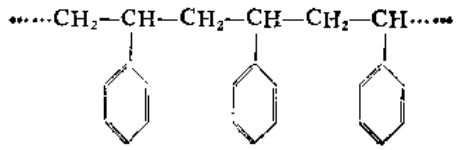
[13] 同[2], Chapter 7.

# 第九章　高聚物的分析与表征

这一章介绍一些近代物理分析方法在高聚物的分析和结构研究方面的应用。由于篇幅限制只能选择一些常用的方法，作一些粗浅的介绍。

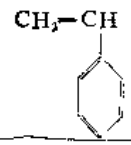
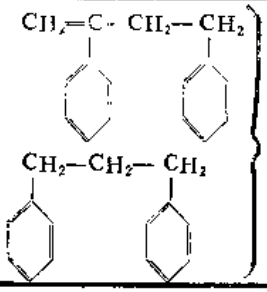
## 第一节　研究高分子链结构与形态的方法

高聚物的分子很大，又是多分散性的，因此结构比较复杂，而某些近代物理仪器只能分析简单低分子化合物的结构，其中有的只能分析气体，可是不存在气体的高分子，为了利用上述分析方法常常采用热解法，将高聚物在无氧的情况下进行加热分解，然后对所得低分子产物进行分离和分析，从而推测高聚物的化学结构，这是一种有效的方法。例如19世纪人们就对天然橡胶进行热解，热分解产物大多是异戊二烯和异戊二烯的二聚体，由此推测天然橡胶的结构单元是异戊二烯。又如对聚苯乙烯在不同条件下的热解产物进行定性和定量分析，其结果列于表9-1中，可看出聚苯乙烯的主链结构应为

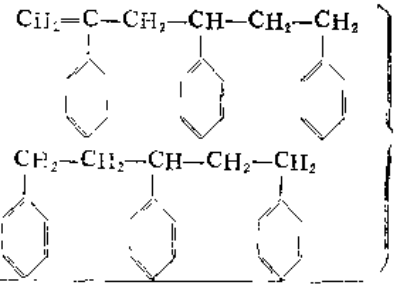
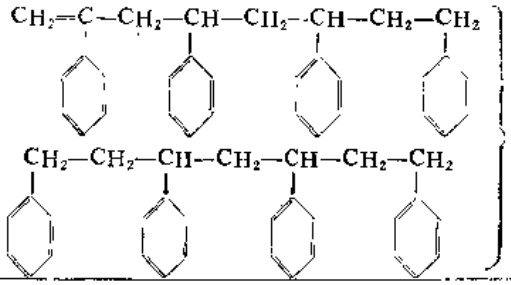


而且其单体单元都是头尾相接的。

表9-1　聚苯乙烯的热解产物

| 热解产物 | 热解产物中的含量 % | |
|---|---|---|
| | 1大气压 310—350℃热解 | 高真空 290—320℃热解 |
|  | 63 | 38 |
|  | 19 | 19 |

（续表）

| 热解产物 | 热解产物中的含量 % | |
|---|---|---|
| | 1大气压 310—350℃热解 | 高真空290—320℃热解 |
|  | 4 | 23 |
|  | — | 4 |
| 残渣 | 10 | 12 |

对热解产物进行分析的方法很多，因为高聚物的热解产物都是有机化合物，因此用于分析有机化合物的官能团分析、元素分析等化学分析方法，都能用于分析热解产物。下面介绍两种分析热解产物的近代物理方法。

### 9.1.1 质谱法[1][2]

首先将试样在电子束的轰击下电离成离子，并让它们在电场作用下加速运动。离子在电场中获得的动能等于电场对它所做的功，因此对质量为 $m$ 的离子有

$$\frac{1}{2}mv^2=Ve \tag{9-1}$$

式中 $V$ 是电场强度，$e$ 是离子所带电量，离子运动的速度为

$$v=\sqrt{2}\left(\frac{Ve}{m}\right)^{1/2} \tag{9-2}$$

具有一定动能的离子再经过一垂直于离子运动方向的均匀磁场，离子在磁场的作用下，改变运动方向作半径为 $r$ 的圆周运动，离子运动的离心力当然与磁场对它作用的向心力相等，即

$$\frac{mv^2}{r}=Hev \tag{9-3}$$

式中 $H$ 是磁场强度，将式 (9-2) 代入式 (9-3) 得

$$\frac{m}{e}=\frac{r^2H^2}{2V} \tag{9-4}$$

这是经典的质谱公式。如果磁场强度 $H$ 和电场强度 $V$ 不变，则根据上式，不同质荷比 $(m/e)$ 的离子将沿着半径 $r$ 不同的圆弧运动。也就是说，具有一定动能的离子，通过磁场

的作用，将按质荷比的大小不同被分离开来。然后可以通过微电流放大器将各种不同离子的浓度记录下来，或者通过离子感光板拍摄成各种强度不同的谱线，根据谱线的位置和强度可进行定性和定量分析。因此，质谱仪应包括四个部分（如图9-1所示）：①在电场作用下使试样电离成离子，②离子在电场作用下产生加速运动，③不同质荷比的离子在磁场作用下进行分离，⑤离子流的检测。为了减少气体分子和离子碰撞所引起的复杂情况，要求在高真空下进行操作。

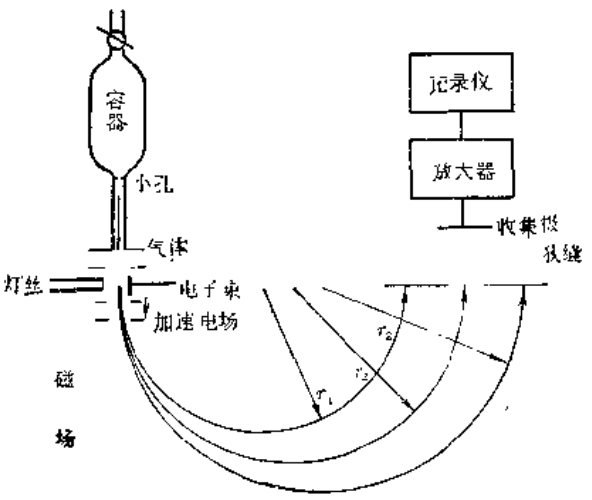



图 9-1 普通质谱仪示意图

另一种被广泛应用的质谱仪称作“时间渡越质谱仪”，它不需要大的电磁场。其工作原理也是首先将试样变成离子，然后在电场作用下使之加速运动，这些具有相同动能的离子，由于本身的质荷比不等，所以它们的运动速度也不相等，因此离子从加速区到达检测器所需的时间 $t$ 也不相等。假定加速区与检测器之间的距离为 $D$（约一米左右），则时间 $t$ 与离子的质荷比有关

$$t=\frac{D}{v}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{D}{V^{1/2}}\right)\left(\frac{m}{e}\right)^{1/2} \tag{9-5}$$

如果离子所带的电荷都相等，则轻的离子首先到达检测器。检测器接一示波器，质谱图便可以在荧光屏上显示出来。这种仪器分析速度很快，一秒钟可以得到几百上千个谱图，因此可以代替气相色谱的鉴定器，也可以研究速度很快的化学反应。

质谱法常用于鉴别高聚物中的添加剂，例如塑料中的增塑剂防老剂等。如果研究高聚物本身的结构，则需在质谱仪前面装有热解器，或者把热解器装在质谱仪内部，使高聚物先热解成低分子后再进行质谱鉴定。

下面举些例子说明它的应用。高聚物中萃取出少量的油状液体不知是什么东西，要求用质谱仪进行鉴定，从质谱图中看到，除了在质量为 41，43，55，57，69，71 处有强的离子存在，表示未知物是一烃基链外，还有质量为 354，201，183，154 的四种离子，对这些离子的质量精确测量，可推想为下面的化学式

| 质　　量 | 化　学　式 | |
|---|---|---|
| 354.3498 | $C_{23}H_{46}O_2$ | 分子离子 M |
| 201.1854 | $C_{12}H_{25}O_2$ | M 中失去 $C_{11}H_{21}$ |
| 183.1749 | $C_{12}H_{23}O$ | M 中失去 $C_{11}H_{23}O$ |
| 154.1721 | $C_{11}H_{22}$ | |

这些化学式说明未知物中必定有一个与 O 结合的 $C_{11}$ 烃基链，根据 M 中可失去 $C_nH_{2n-1}$ 和 $C_nH_{2n+1}O$，估计未知物是一个脂肪族的酯类。进一步发现未知物中有质量为 60 和 61 的离子，这是脂族酯类的质谱中常有的，因此可认为未知物是十一烷基月桂酸酯

$C_{11}H_{23}CO_2C_{14}H_{29}$。

有时候在鉴定未知物时不需要精确测量质量，例如从聚丙烯中萃取出来的混合添加剂，其中一个组份的分子量为570，用质谱法分析，大部分离子的质量为43，57，71，85和97，这说明未知物是一长的烃基链；还存在质量为143和178的离子以及少量质量为132和161的离子，从质谱图中知道，凡是硫撑二烷基二丙酸酯就有这些谱线，假定未知物也是这种酯类，那末分子量为570，可知未知物是二硫撑肉豆蔻基二丙酸酯。$C_{14}H_{29}O_2C(CH_2)_2S(CH_2)_2CO_2C_{14}H_{29}$（又称硫二丙酸十四烷基酯）这个化学式的进一步证明是在质谱中有374和357的谱线，它们是M中失去$C_{14}H_{28}$和$C_{14}H_{29}O$的谱线。因此质谱法对于鉴别高聚物常用添加剂中的硫酯类或酰胺类的烃链长度是很有用的。

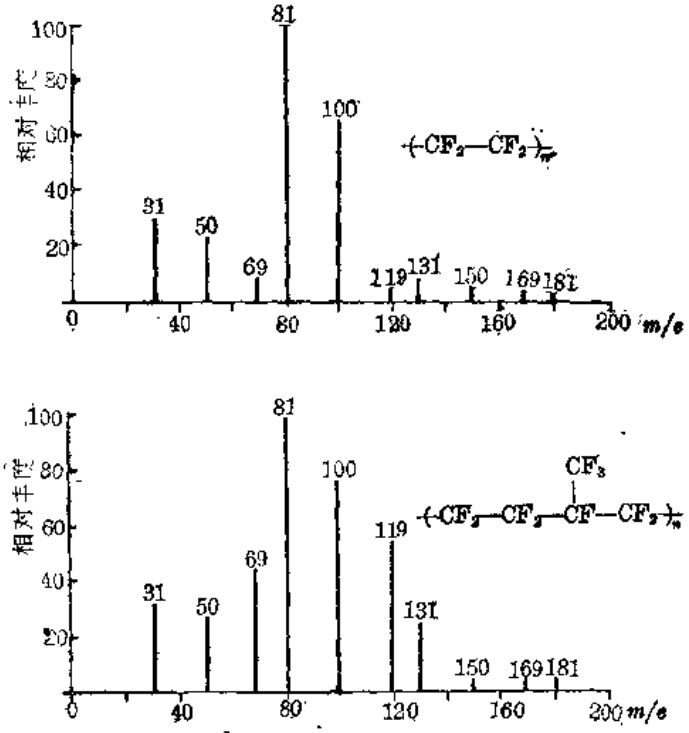



图 9-2 两种氟塑料的热解质谱图
(上) TFE (下) EFP

又如全氟乙烯和全氟丙烯的共聚物(FEP)具有低的透气性，耐磨损，低的冷流性，高的冲击强度，而聚四氟乙烯(TFE)却耐疲劳，耐热，耐腐蚀，磨擦系数小等，两者性能是有差别的，可是外观相近，都称为氟塑料，有时交换使用，用热解质谱法则可以加以区别[2]。图9-2是这两种氟塑料的质谱图，从图中可看出FEP的$m/e$ 69($CF_3^+$)、$m/e$119($C_2F_5^+$)和$m/e$131($C_3F_5^+$)的相对丰度都比TFE的强。

质谱仪与色谱仪联合使用，称为色质联用仪。用这种仪器研究高聚物时，需先将高聚物裂解成小分子碎片，通过色谱仪将各种小分子分离，然后进入质谱仪进行定性，这样可以全面分析聚合物试样。例如工业上有一种耐燃塑料，它是一种聚苯乙烯和聚苯撑氧的共混物(PS-PPO)，其中还加了一点耐燃剂，但是耐燃剂加得太多了，在加工成型时会析出来，并且腐蚀机器设备，所以要进行定性定量分析。我们可以先用热解重量法将聚合物加热，在聚合物热分解以前失去的重量为10%，这10%挥发性物质通过质谱仪确定为磷酸三苯酯，(见图9-3和9-4)。另外，再将试样热裂解后通过色质联用仪，得到的色谱图如图9-5所示，从4号峰与9号峰面积之比可求出共混物中PS与PPO的重量比为55:34。

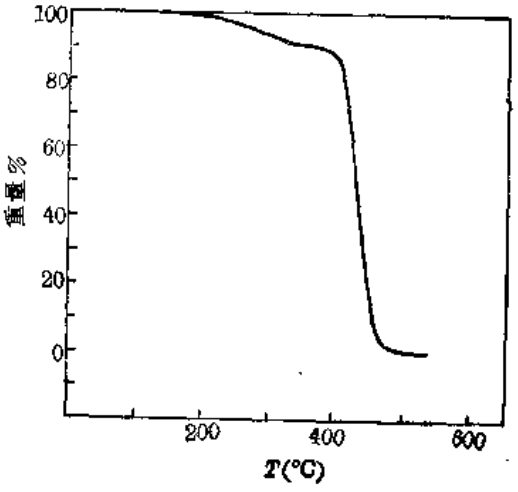



图 9-3 PS-PPO共混物的热失重曲线

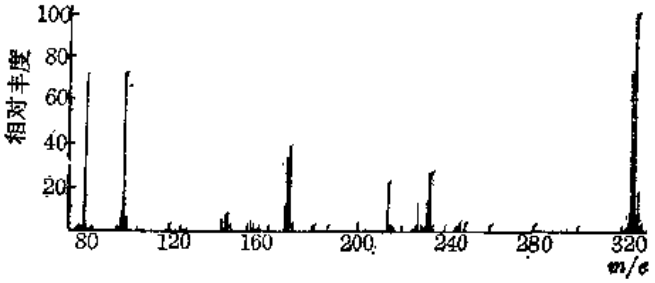



图 9-4　共混物--开始失重得到的磷酸三苯酯的质谱图

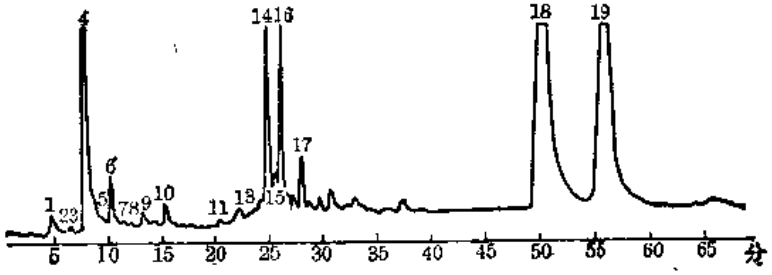



图 9-5　聚苯乙烯聚苯撑氧共混物的裂解色谱图

| 峰　号 | 化合物 | 峰　号 | 化合物 |
|---|---|---|---|
| 1 | 甲苯 | 11 | 二苯基甲烷 |
| 2 | 4-乙烯基1-环己烯 | 12 | 1,1-二苯基乙烷 |
| 3 | 乙苯 | 13 | 1,2-二苯基乙烷 |
| 4 | 苯乙烯 | 14 | 1,3-二苯基丙烷 |
| 5 | β-甲基苯乙烯 | 15 | 二苯基戊烷 |
| 6 | α-甲基苯乙烯 | 16 | 1,3-二苯基丁烷 |
| 7 | 3-甲基苯乙烯 | 17 | $C_{16}H_{16}+C_{16}H_{14}$ |
| 8 | 甲酚类 | 18 | 三苯基磷酸酯 |
| 9 | 二甲基苯酚类 | 19 | 二苯基丙烯的二聚体 |
| 10 | 三甲基苯酚 | | |

### 9.1.2　热解气相色谱法[3]

气相色谱法只能分析气体，所以过去仅限于分析高分子单体中的杂质。热解气相色谱法就是将高聚物热解后用气相色谱法分析热解产物的方法，只要在平常所用的气相色谱仪的进样部位加一个热解器便可将色谱法应用于研究高聚物了。热解器的种类很多，举例介绍如下：

1．灯丝裂解器

通常用直径为 0.5 毫米左右的铂丝或镍铬丝绕成螺旋形，如图 9-6 所示，样品涂于螺旋丝上，丝的两端通以稳定电流，用定时器控制通电时间。这种裂解器的优点是装置简单，制作容易，死体积小，但升温时间慢，升到 400—600℃ 约需 15 秒钟，降温也慢，容易发生高分子降解的二次反应。有人在热丝电源上并联一个电容放电电路，在开始加热的瞬间，由于电容贮藏的能量放出，使热丝迅速加热至平衡温度，大大缩短了升温时间，热丝可在 10 毫秒内升至 700℃。裂解线圈的温度可以用热电偶测量，或事先作出电压温度曲线。为避免

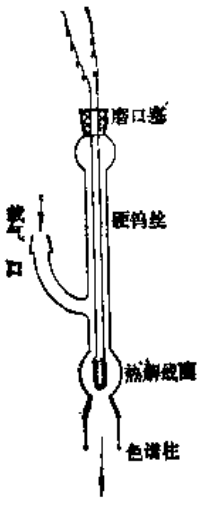



图 9-6　灯丝裂解器示意图

二次反应的发生，裂解器应足够小，以力求减少裂解产物在其中驻留的时间。

2. 管式炉裂解器

它是用由外部加热裂解室的办法来获得裂解温度的，结构示于图 9-7，样品放在小舟内，小舟上装有测温热电偶，当炉温达到所需的裂解温度时，迅速将盛有样品的小舟推入裂解室进行裂解。这种裂解器的优点是裂解温度容易测准和控制，并能连续调节，试样可以称量，还可称出高聚物裂解后的残渣量；缺点是裂解室的死体积大，环境温度高，样品容易发生二次反应，另外，将样品推入受热区的速度不等也会引起样品的实际裂解温度不重复，因而只能作一般鉴定用，不适用于进行高聚物微观结构的研究。

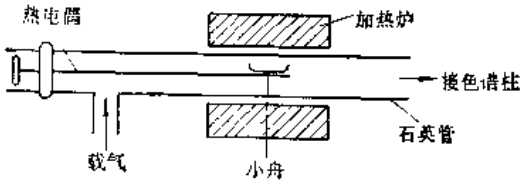



图 9-7 管式炉裂解器示意图

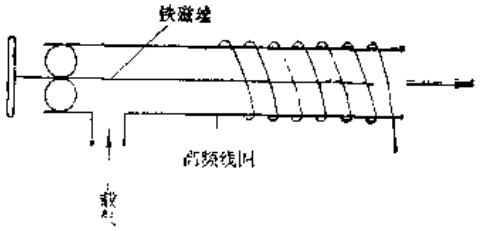



图 9-8 居里点裂解器示意图

3. 居里点裂解器

在高频交变磁场中，铁磁性物质（铁磁体）的磁矩随磁场方向的变化而运动，磁矩运动有滞后现象，损耗的能量变为热，因此铁磁性物质本身能被迅速加热。当加热到某一温度时，铁磁体即变为顺磁体，不再吸收磁场能量，温度不再上升，这个温度称为居里点，若温度降低至居里点温度以下时，又能吸收能量，继续加热。将这种铁磁物质制成直径0.5毫米的丝（也可制成箔或管状）作为发热元件，同时承载样品，随着铁磁丝加热而使样品达到平衡温度的裂解装置，称为居里点裂解器，其结构如图 9-8 所示。

居里点裂解器的最大优点是升温快，一般为 20—30 毫秒，平衡温度可精确控制和完全重复（一种合金丝只有一个居里点温度），而且死体积小，环境温度低，因而二次反应较少。缺点是只适用于可溶性样品，而且裂解温度的选择受合金品种的限制。不能连续和任意调节。表 9-2 列出了各种铁磁材料的居里点，供参考。

**表 9-2 不同铁磁材料的居里点**

| 材　料 | 比　例 | 居里点（℃） | 材　料 | 比　例 | 居里点（℃） |
|---|---|---|---|---|---|
| Fe | 100 | 770 | Fe:Co | 50:50 | 980 |
| Ni | 100 | 358 | Fe:Ni:G | 48:51:1 | 420 |
| Fe:Ni | 30:70 | 610 | Fe:Ni:Mo | 17:79:4 | 900 |
| | 40:60 | 590 | Ni:Co | 40:60 | 960 |
| | 49:51 | 510 | | 67:33 | 660 |
| | 55:45 | 440 | | | |

4. 激光裂解器

激光具有很大的能量密度，加热样品时可获得每秒$10^6$℃的升温速度，因此达到某一裂解温度时仅需100—500微秒，比任何裂解方式都快，可认为是唯一能与高分子裂解速度相适应的加热方式，同时二次反应也少，系统死体积小，因而裂解谱图比较简单，但是当样

品的形状、色泽、表面状态不同时，吸收的能量有较大差别，对结果产生一定影响，而且裂解温度无法测量，激光裂解器的结构见图 9-9 。

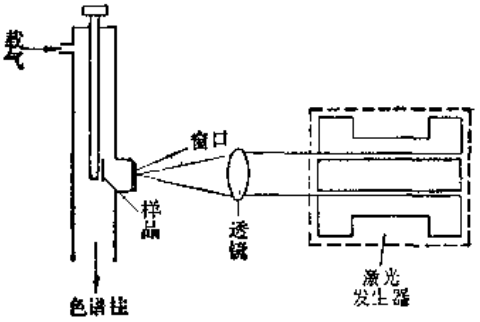



图 9-9 激光裂解器示意图

为得到准确而重复的结果，在裂解色谱中样品重量要尽可能地少（几十微克），这样才能使裂解有良好的重复性。例如用 20—30 微克聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯进行裂解，可以生成近乎 100% 的单体，而用 2—3 毫克试样时则单体只有 90%，有一部分发生了二次反应。

热解气相色谱在高聚物中的应用

1．高聚物的直接鉴定

每种高聚物都有一特征的热解色谱图 (Pyrogram)，因此可以不必鉴定每一色谱峰，而直接以整个色谱图作为该高聚物的“指纹”。图 9-10 表示聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸乙酯的热解气体色谱图，二者有明显不同之处。所以用与已知物的热解色谱图对比的方法可以很容易地鉴别出未知样品是什么。

当不同聚合物的热解产物的保留时间很接近而难以鉴别时，可以进行一系列不同温度下的热解，根据最先出现热解产物的温度来区别它们。

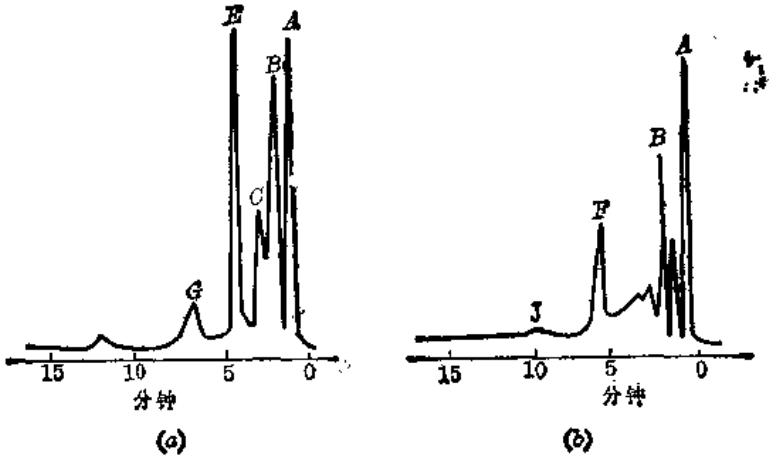



图 9-10

a——聚甲基丙烯酸甲酯热解产物的气体色谱图
A——空气，B——甲醇，C——乙醇，
E——丙烯酸甲酯，G——甲基丙烯酸甲酯

b——聚甲基丙烯酸乙酯热解产物的气体色谱图
A——空气，B——乙醇，F——丙烯酸乙酯，
J——甲基丙烯酸乙酯

2．共聚物组成的分析

因为高聚物热解有良好的重复性，故可以进行定量分析。均聚物试样热解生成单体的色谱峰面积与热解试样量成比例。对于共聚物，根据各组分特征峰的高度可计算共聚物组成。例如对于氯乙烯-醋酸乙烯酯的共聚物可测量 HCl 峰和醋酸峰的高度，计算出共聚物的组成，得到的结果与用红外光谱法所得的一致，数据列于表 9-3 中。

对于多组分的共聚物，只要选择合适的裂解温度，利用相应的特征峰总是可以进行定量分析的。例如 ABS 树脂在 550℃ 裂解时，得到的主要产物是苯乙烯，丁二烯、丙烯腈、

乙烯和丙烯，可以利用这些产物的峰作为特征峰进行定量[4]。

表 9-3 分析氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物中醋酸乙烯酯的含量（%）

| 红外光谱分析法 | 热解气体色谱法 |
|---|---|
| 26.7±1.0 | 28.2±0.3 |
| 34.6±1.0 | 31.4±0.7 |
| 44.3±1.0 | 43.9±0.5 |

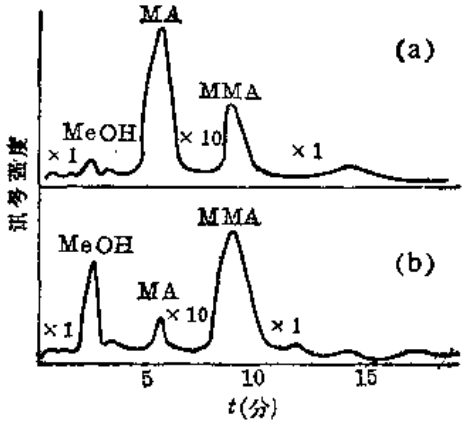



图 9-11 共聚物与混合物的热解色谱图

a——80% MMA 与20% MA 的共聚物

b——80 %PMMA 与 20 % PMA 的共混物

MMA——甲基丙烯酸甲酯；MA—丙烯酸甲酯

MeOH——甲醇；×1，×10——讯号衰减倍数

3. 不同类型高聚物的鉴别

相同组成的共聚物和均聚物的混合物，其热解气体色谱图并不一样。例如 80% 的甲基丙烯酸甲酯与 20% 丙烯酸甲酯的共聚物和 80% 的聚甲基丙烯酸甲酯与 20% 的聚丙烯酸甲酯的混合物的热解色谱图是不相同的（见图 9-11），后者生成的甲醇远比前者为多。

此外，根据热解速度的不同，还可以区别嵌段共聚物和无规共聚物。

4. 研究高聚物的热稳定性和热解机理

如果热解器出来的产物不经过色谱柱，而直接连接到热导池中，则可以在短时间内观察到不同温度下的热解速率，从而可以了解样品的热稳定性和热解机理。这样的方法比热重量法有更高的灵敏度，知道了单体产生的速率，又可以计算出热解的活化能。

### 9.1.3 红外与拉曼光谱[5][6]

红外光谱是研究波长为 0.7—1000 微米(μm) 的红外光与物质的相互作用；拉曼光谱是研究波长为几百纳米 (nm) 的可见光与物质的相互作用。它们统称为分子振动光谱，是表征高聚物的化学结构和物理性质的一种重要工具。它们可以对以下一些方面提供定性和定量的信息。

1. 化学：结构单元、支化类型、支化度、端基、添加剂、杂质。
2. 立构：顺-反异构、立构规整度。
3. 物态：晶态、介晶态、非晶态、晶胞内链的数目、分子间作用力、晶片厚度。
4. 构象：高分子链的物理构象、平面锯齿形或螺旋形。
5. 取向：高分子链和侧基在各向异性材料中排列的方式和规整度。

#### 9.1.3.1 红外光谱法基本原理

按照量子学说，当分子从一个量子态跃迁到另一个量子态时，就要发射或吸收电磁波，两个量子状态的能量差 $\Delta E$ 与发射或吸收光的频率 $\nu$ 之间存在如下关系

$$\Delta E = h\nu \tag{9-6}$$

式中 $h$ 称为 Plank 常数，等于 $6.626\times10^{-34}$ 焦耳·秒。

红外辐射的波长在2—50 微米之间。当物质吸收红外区的光量子后，因光量子的能量较小，只能引起原子的振动和分子的转动，不会引起电子的跳动，因此不会破坏化学键，而只能引起键的振动（电子跳动能$>10^{-18}$焦耳，原子振动能$=10^{-20}$—$10^{-19}$焦耳，分子转动能$=10^{-23}$焦耳），所以红外光谱又称振动转动光谱。红外发射光谱很弱，通常测量的是红外吸收光谱。

分子中原子的振动是这样进行的：当原子的相互位置处在相互作用平衡态时，位能最低，当位置略微改变时，就有一个回复力使原子回到原来的平衡位置，结果像摆一样作周期性的运动，即产生振动。原子的振动相当于键合原子的键长与键角的周期性改变。共价键有方向性，因此键角改变也有回复力。

按照振动时发生键长的改变或键角的改变，可将振动分为伸缩振动和变形振动（或弯曲振动）。例如$CH_2$基团可以有6种振动方式。如图9-12所示，对应于每种振动方式有一种振动频率，振动频率的大小一般用波数来表示，单位是厘米$^{-1}$。（注意：波数不等于频率。波数$\tilde{\nu}=1/\lambda$；频率$\nu=c/\lambda$；$c$是光速，$c=2.9979\times10^{5}$米秒$^{-1}$）。

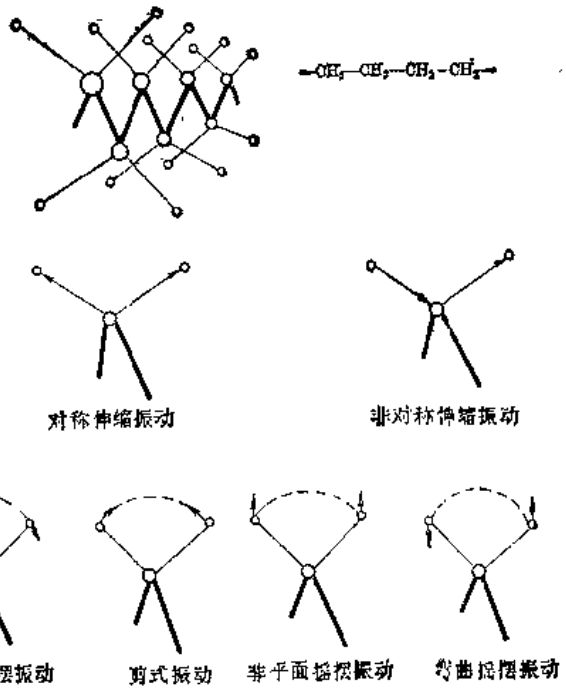



图9-12 聚乙烯中$CH_2$基团的振动情况

当多原子分子获得足够的激发能量时，分子运动的情况是非常复杂的。所有原子核彼此作相对振动，也能与整个分子作相对振动，因此振动频率组很多，某些振动频率与分子中存在一定的原子基团有关，键能不同，吸收的振动能也不同，因此每种基团，每种化学键都有特殊的吸收频率组，相当子人的指纹一样，所以可以利用红外吸收光谱，鉴别出分子中存在的基团，结构的形状，双键的位置，以及顺反异构等结构特征。

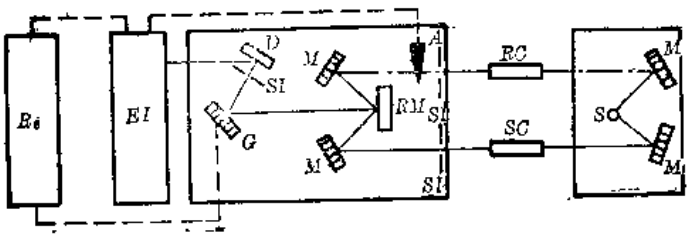



图9-13 双光束红外光谱仪

S——光源；M——反射镜；SC——样品池；RC——参比池；A——衰减器；RM——旋转镜；SI——狭缝；G——光栅或棱镜；D——检测器；EI——电子放大器；Rc——记录仪

通常红外光谱的检测器是涂黑的热电堆。吸收的红外辐射使热电堆的一头加热产生热电势，借助于放大器与灵敏的检流计可以测定吸收或辐射的强度，并可用自动记录仪记录下来。图9-13是双光束红外光谱仪的光程图。

红外光谱可以研究固态、液态或气态的物质，所得的光谱图以吸收光带的波长或波数为横坐标，表

示各种振动频率，以透射百分率或吸收百分率为纵坐标表示吸收强度，如图 9-14 所示。

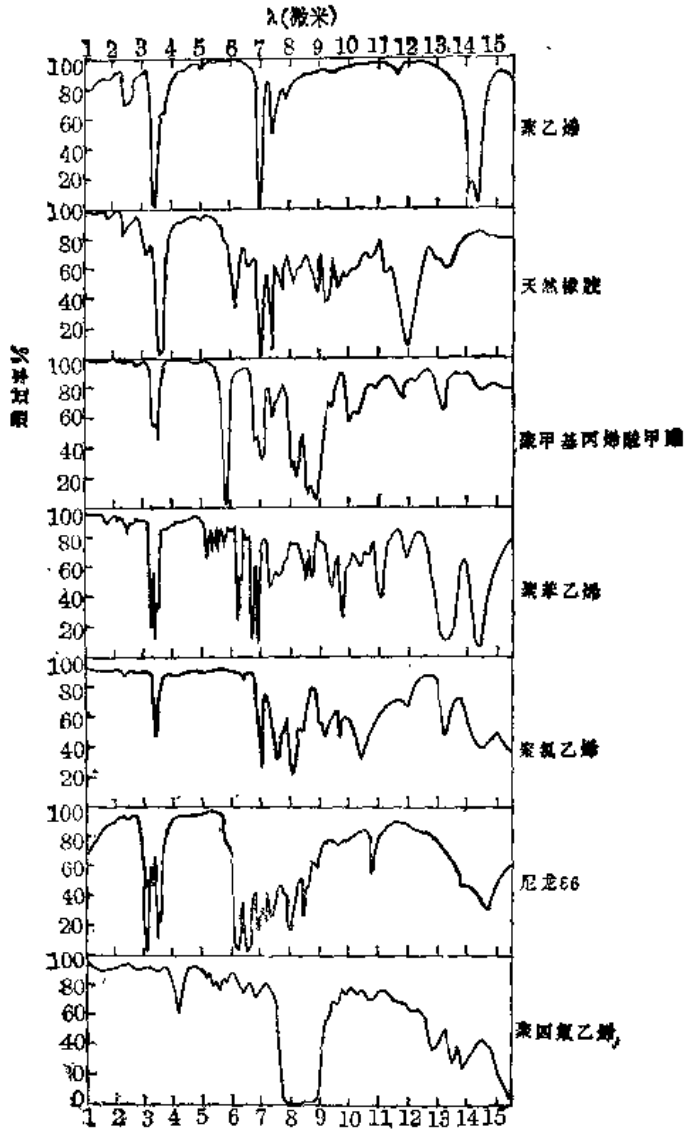



图 9-14 典型的聚合物红外光谱图

$$\text{吸收百分率}=\frac{I_0-I}{I_0}\times 100\%;$$

$$\text{透射百分率}=\frac{I}{I_0}\times 100\% \qquad (9\text{-}7)$$

其中 $I$ 是透过试样的光强度；$I_0$ 是透过空白试验的光强度，再根据 Beer 定律 $\lg(I_0/I)=\varepsilon cl$ 可以从吸收或透过百分率中知道试样中基团的含量。式中 $l$ 是试样的厚度，$\varepsilon$ 是摩尔消光系数，它表示物质吸收辐射的能力，$c$ 是溶液的摩尔浓度。

在研究聚合物时，因为聚合物有很大的吸收能力，实验中主要的困难之一是需要制备非常薄的样品。对能够溶解的高聚物，必须选择吸收红外线很少的溶剂如 $CS_2$ 和 $CCl_4$ 等。当然溶剂不应该与高聚物有化学作用，并且不形成分子间的键，例如氢键。也有用苯、甲苯、氯仿、二氯乙烷和丙酮等作为溶剂的。

表 9-4 某些基团的特征频率

| 基团 | 波长（微米） | 波数（厘米$^{-1}$） | 基团 | 波长（微米） | 波数（厘米$^{-1}$） |
|---|---|---|---|---|---|
| —OH | 2.84—3.22 | 3520—3100 | C=C | 6.06—6.25 | 1650—1600 |
| —NH | 2.86—3.23 | 3500—3100 | Ph | 6.15—6.35 | 1625—1575 |
| ≡CH | 3.02—3.12 | 3310—3200 | C≡N | 4.17—4.76 | 2400—2100 |
| —$CH_2$ | 3.25 | 3080 | C=O | 5.4—6.3 | 1850—1582 |
| =C—H | 3.31 | 3020 | C—O—C | 7.9—8.3 | 1260—1200 |
| Ar—H | 3.24—3.33 | 3090—3000 | C—F | 7.4—8.3 | 1350—1200 |
| —$CH_3$ | 3.36—3.39 | 3960 | C—Cl | 13.7—15.9 | 730—630 |
| —$CH_2$— | 3.41—3.43 | 3926 | Si—O | 8.1—9.8 | 1220—1020 |
| —C—H | 3.46 | 2890 | Si—C | 11.63—13.28 | 860—700 |
| C≡C | 4.4—4.7 | 2250—2150 | $Si—CH_2$ | 7—9.4 | 1260 |
| | | | Si—H | 4.46 | 2240 |

图 9-14 中列出的是某些高聚物在波长 1—15 微米之间的典型吸收光谱。很明显，聚乙烯只有少数很强的吸收带，这表示它的结构简单和非极性本质。在聚乙烯光谱图中，3.4 微米是 C—H 键的伸缩振动的吸收带，6.8 微米是 $CH_2$ 基团中 C—H 键的剪式振动，7.2 微米是 $CH_3$ 基团中 C—H 键的剪式振动，13.9 微米是烷烃结构中一系列 $CH_2$ 的摇摆振动。在天然橡胶的光谱图中，6.1 微米是 C=C 的吸收带。在聚甲基丙烯酸甲酯的光谱图中，5.8 微米和 8.9 微米是 C=O 基的吸收带。在聚苯乙烯的光谱图中，6.2，6.7，13.3，14.4 微米是苯环结构的吸收带。在聚氯乙烯的光谱图中，14.5 微米是 C—Cl 的吸收带。在尼龙的光谱图中，3.0，6.1，6.5 微米是酰胺基团 —CONH— 的吸收带。在聚四氟乙烯的光谱图中，8.2—8.3 微米是 $—CF_2—$ 的吸收带，其中没有 C—H 的吸收带。

### 9.1.3.2 红外光谱在高分子方面的应用

1. 鉴定高聚物的主链结构、取代基的位置和双键的位置等

应用红外光谱鉴定双烯类聚合物中的内双键与外双键，顺式与反式等结构特别成功。例如聚丁二烯中可能有两种结构，相当于单体的 1,2- 加成和 1,4- 加成

$$—CH_2CH=CHCH_2—\ (\text{内双键}),\quad —CH_2—\underset{\displaystyle CH\\ \displaystyle \|\\ \displaystyle CH_2}{CH}—\ (\text{外双键})$$

聚丁二烯光谱上，在 10.1，11.0 及 10.4 微米处都有吸收。再看表 9-5 中包含 C=C 基团的模型化合物的吸收波长，端双键的吸收波长是 10.1 和 11.0 微米，双键在中间的而且是反式的吸收波长为 10.4 微米。这说明在聚丁二烯中两种结构都存在。

如果用 1-辛烯和 2-辛烯作为模型化合物进行吸收强度校正，可以用于测定不同方法制造的聚丁二烯中 1,4-和 1,2-加成的含量。又如聚甲醛可以形成两类高分子链，一类似醣 $+CHOH+_n$，另一类似醚 $+CH_2O+_n$，用红外光谱鉴定聚甲醛的结构是属于后一类。

将聚甲醛试样冷压成 0.04 毫米厚的薄膜，应用 NaCl 棱镜在 8—15 微米内测定，得红外光谱图如图 9-15 所示。在 3.4 微米处有较大的吸收是由于 C—H 键的振动，在 9.2 和 10.7 微米处的吸收是由于 C—O—C 键的振动，这就证明聚甲醛不是 $+CHOH+_n$，而是

$+CH_2O+_n$。

表 9-5 烯烃基团的特征吸收带

| 包含C=C基团的化合物 | 波　长（微米） |
|---|---|
| $R_1CH=CH_2$ | 10.1，11.0 |
| 反-$R_1CH=CHR_2$ | 10.4 |
| $R_1R_2C=CH_2$ | 11.3 |
| $R_1R_2C-CHR_2$ | 12.0 |
| 顺-$R_1CH=CHR_2$ | 14.2 |

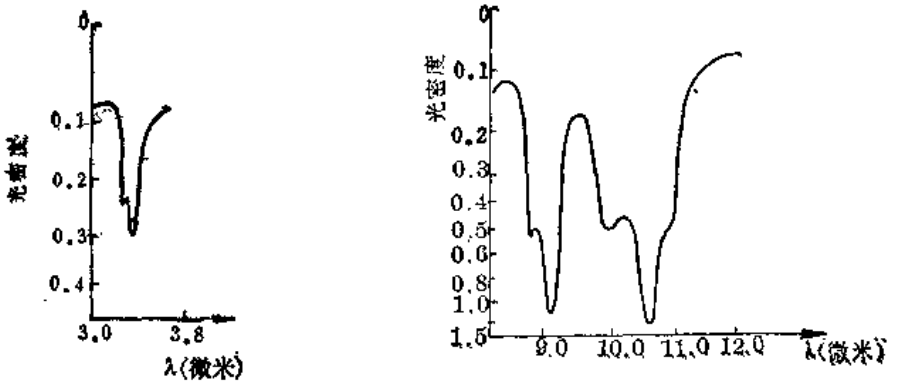
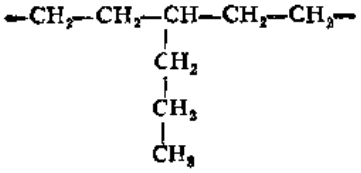



图 9-15 聚甲醛的红外光谱图

2．侧链结构的研究

以研究聚乙烯的支化度为例。线型聚乙烯是由 $CH_2$ 组成的长链，如果链上有支链，则甲基的数目增加



所以测定 $CH_3$ 与 $CH_2$ 的比例可以了解聚乙烯的支化程度。

3．研究高聚物的相转变

当聚合物结晶时，在红外光谱中往往产生聚合物在非晶态时所没有的新吸收带，这些吸收带叫做“结晶性的”。目前对高聚物红外光谱中产生结晶性吸收带的原因，一般认为和高聚物晶胞中分子内原子之间或分子之间的相互作用有关。还有一种是“非结晶性”的吸收带，这种吸收带的强度随晶粒熔融而增加。非结晶性吸收带的来源，可以用相应于非晶区的内旋转异构体在晶粒熔融时含量增多来解释。

对聚乙烯来说，可以测定不同温度下1308厘米$^{-1}$的非结晶性吸收带的强度。从图9-16中可以看出，在熔融以前吸收带强度维持恒定，在温度范围 $T_1$—$T_2$ 间，晶粒熔融，非晶相增多，使得1308厘米$^{-1}$吸收带的强度增加（透光率减小）。温度高于 $T_2$ 时，聚乙烯完全以非晶态存在，非晶相浓度 $C_a=1$，在 $T<T_2$ 时非晶相浓度 $C'_a=D_2/D_1$，其中 $D_1$ 为1308厘米$^{-1}$吸收带在 $T_2$ 时的光密度，而 $D_2$ 为在 $T<T_2$ 时1308厘米$^{-1}$吸收带的光密度。知道 $C'_a$ 后就可以用下式计算聚乙烯的结晶度

$$f_c=(1-C'_a)\times 100 \qquad (9-8)$$

图 9-17 是聚三氟氯乙烯的光谱图，490 厘米$^{-1}$吸收带是结晶性吸收带，测量这条吸收带的强度也可以测定结晶度，然而在这种情况下，为了测定结晶度的绝对值，需要有已知结晶度的标准样品，例如用 X 射线衍射法测定过的已知结晶度的试样，因为 100% 结晶的试样是没有的，而 100% 非晶态的试样是可以得到的，所以用结晶性吸收带测定结晶度不同于用非结晶性吸收带进行测定，前者不是独立的方法。

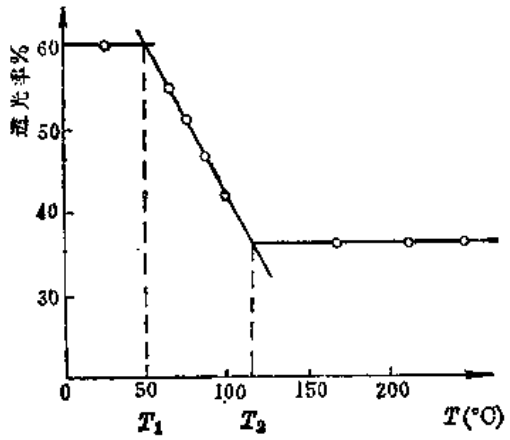



图 9-16 聚乙烯 1308 厘米$^{-1}$非结晶性吸收带的透光率对温度的关系曲线

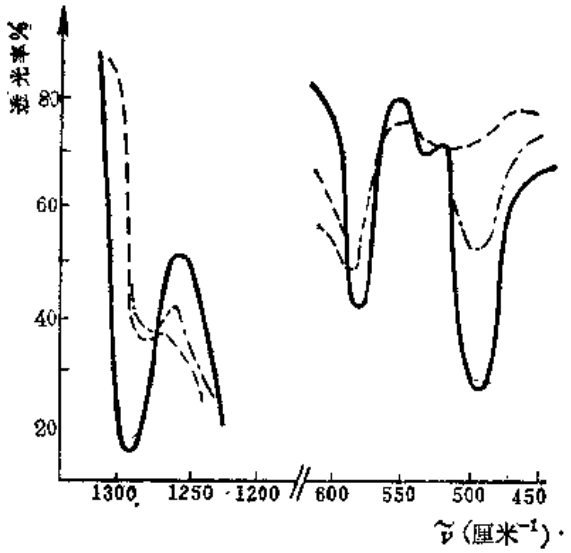



图 9-17 聚三氟氯乙烯的红外光谱图
——230℃记录的，——230℃退火到室温记录，
—·—230℃淬火到室温记录

**表 9-6 对结晶含量敏感的吸收带**

| 聚合物 | 非结晶性的（厘米$^{-1}$） | 结晶性的（厘米$^{-1}$） |
|---|---|---|
| 聚乙烯 | 1300 | 734 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 | 790;898;1020 | 1350;972;848 |
| 古塔波胶 α 和 β | —— | α{807, 865, 886}；β{754, 802, 880} |
| 氯丁橡胶 | —— | 953 |
| 聚酰胺 66 | 1140 | 935 |
| 聚酰胺 610 | 1125 | 850 |
| 聚酰胺 6 | —— | 930 |
| 聚三氟氯乙烯 | 657 | 490;1290 |
| 聚四氟乙烯 | 640;770 | —— |
| 聚乙烯醇 | —— | 1146 |
| 聚 1,4-反式丁二烯 | 1345;1310 | 1340;1235;1120;1053 |
| 聚丙烯（等规） | —— | 1329;1305;1223;1106;1003;944;904;845; |
| 聚苯乙烯（等规） | —— | {1980;1302;1260;1195;1183;1052;981;984; 920;897;784;620;1587;499;465 |
| 聚氯乙烯 | —— | 633;603; |
| 聚偏二氯乙烯 | —— | 750 |

在表 9-6 中列举了几种聚合物的非结晶性和结晶性的吸收带。应该注意，用红外光谱

测定结晶度的结果和其他方法并不完全一致。用 X 射线衍射法和红外光谱法测定结晶度之间的差值不超过 10%。

4. 研究橡胶的老化

橡胶经过光、热辐射后，发现有 —C═O 和 —COH 基团，说明起了氧化作用，C═C 基团的增多说明是断链。

总之，在微观结构上起变化而在光谱上出现特殊谱线的过程都可用此法研究。但是也应该注意到红外光谱法有局限性，对于含量小于 1% 的成分一般不易测准或测出，另外还有实验上的困难，如对不溶不熔高聚物要制备很薄的试样有困难，要精确测量在 0.1 毫米以下薄膜的厚度也有困难等，而且到目前为止，对复杂分子的振动还没有确实可靠的理论计算。

除了以上介绍的红外光谱法外，还有类似的紫外光谱及可见光谱等，它们是由电子能级的跃迁而产生的，电子能级的跃迁主要是价电子（包括成键电子，孤对电子，自由基电子等）的跃迁，凡是有机化学中的生色基团都可在紫外光谱上得到反映。

### 9.1.3.3 富里埃变换红外光谱（简称 FTIR）

随着近代科学技术的迅速发展，一般的红外光谱已不能满足需要，例如它的扫描速度太慢，使得一些动态的研究以及和其他仪器联用遇到困难，对吸收红外辐射较强的样品，或吸收信号较弱的样品，以及痕量组分的分析都受到限制，因此就有 FTIR 的问世，现在这种仪器已很普及。

FTIR 是由光学探测部分和计算机部分组成，其光学部分大多数由迈克耳逊 (Michelson)干涉仪组成，干涉仪将由光源来的信号以干涉图的形式送往计算机进行富里埃变换的数学处理，最后将干涉图还原成光谱图。

图 9-18 是迈克耳逊干涉仪的示意图，它是由互相垂直的两块平面反射镜 $M_1$、$M_2$ 以及

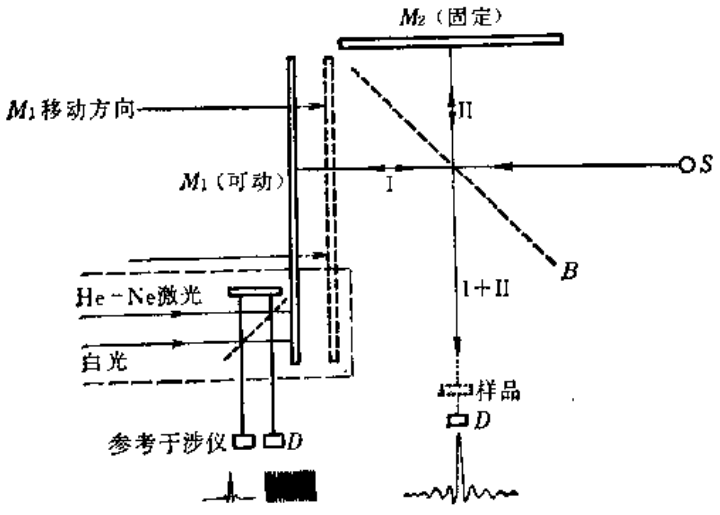



图 9-18 用于 FTIR 的 Michelson 干涉仪光路图

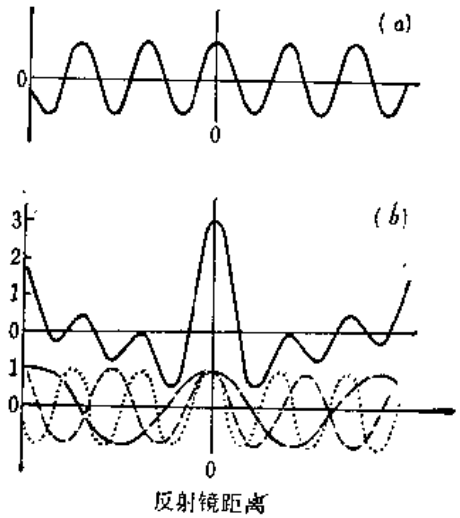



图 9-19 迈克尔逊干涉仪给出的干涉图

(a) 单色光源干涉图

(b) 多色光源干涉图（图中为三种频率的多色光叠加的结果，中央最大强度是光束 I 和光束 II 的光程差为零时的最强干涉条纹）

分别与$M_1$、$M_2$成45°角的劈光器B(beam splitter)组成。其中平面镜$M_1$可以来回等速移动，而$M_2$是固定不动的，当入射光从S出发经过劈光器B时被分为透射的和反射的两束光，其中透射光束Ⅰ按箭头的方向透过B射到可移动的平面镜$M_1$上，再由$M_1$反射回来，在B上再反射一次到达检测器D。反射光束Ⅱ是由劈光器B反射到固定的平面镜$M_2$上，再由$M_2$反射回来穿过B到达检测器D。随着$M_1$位置的移动，光束Ⅰ和光束Ⅱ所经过的路程不等，光程差将随$M_1$的距离变化而周期性地变化，当

$$S=\frac{1}{2}n\lambda_0(n=0,\pm1,\pm2\cdots)$$

时则Ⅰ和Ⅱ两束光合作加强，称为相长干涉(constractive interference)式中$S$是$M_1$移动的距离，$\lambda_0$是入射光的波长。当

$$S=\left(\frac{1}{2}n+\frac{1}{4}\right)\lambda_0$$

时两束光的光强相互抵消称为相消干涉(destructive interference)，因此在检测器D处得到的是一个强度变化为余弦形式的信号，随着反射镜$M_1$每移动(1/4)λ的距离，信号强度从明到暗（或相反）周期性地改变一次，其变化方程为

$$I(S)=B(\nu)\cos(2\pi\nu S) \tag{9-9}$$

式中$I(S)$是干涉图的强度，它是光程差$S$的函数，$B(\nu)$是光源的强度，它是光源波长的函数，对单色光源来说$B(\nu)$是一常数，$\nu$是波数。如果是多色光源，则

$$I(S)=\int_{-\infty}^{\infty}B(\nu)\cos(2\pi\nu S)d\nu \tag{9-10}$$

在数学上通过$I(S)$的富里埃变换可算出$B(\nu)$，即光源光谱。

$$B(\nu)=\int_{-\infty}^{\infty}I(S)\cos(2\pi\nu S)dS \tag{9-11}$$

这种变换要经过一套复杂的数学运算，只能通过计算机来完成。

由于干涉图包含着光源的全部频率和与该频率相对应的强度信息，所以将一个有红外吸收的样品放在干涉仪的光路中，由于样品吸收掉了某些频率的能量，结果得到的干涉图强度曲线就会相应地产生一些变化。通过富里埃变换可将变化后的干涉图变换成我们所希望的光谱图。一般来说，$M_1$等速来回扫描一次只需要几秒钟的时间，也就是说只要在几秒钟内就能得到干涉图。为了计算机能在精确的间隔时间内采集数据点，以及使$M_1$多次快速扫描有较好的重复性，可以在FTIR仪器中再装一个参考干涉仪，利用He-Ne激光器发出一定波长的单色光，通过参考干涉仪后产生一定频率的调制波，参考干涉仪中

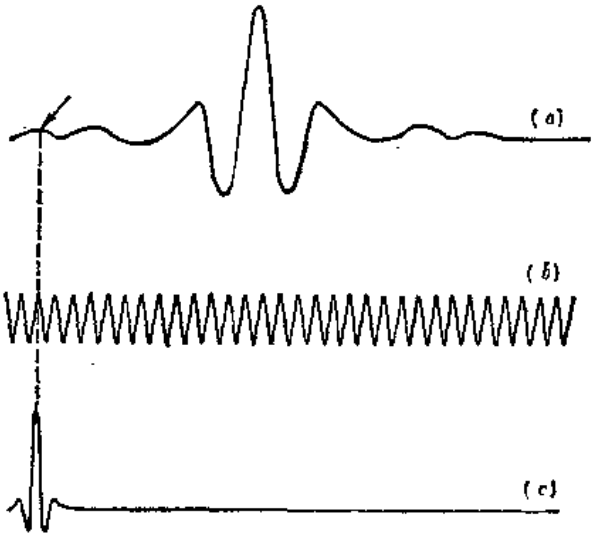



图9-20 从参考干涉仪中得到的激光和白光的干涉图

(a)红外光的干涉图，(b)激光的干涉图，(c)白光的干涉图。参考干涉仪中光程差为0的位置是在主干涉仪中光程差为0的位置的前面一个很短的距离（约100微米）

的移动平面镜与主干涉仪中的移动平面镜 $M_1$ 两者是紧密结合同步移动的，按参考干涉仪给出的激光强度的交变频率作为计算机选取数据的频率。这样可以避免由于 $M_1$ 移动速度的微小变化所引起的误差。另外再利用白光干涉图的最强干涉条纹的出现作为计算机采集数据的开始，这样可以使每次扫描的数据重复。对于红外光谱中微弱的信号可以经过多次扫描使信号加强。图 9-20 是参考干涉仪中输出的白光和激光的干涉图，一般计算机总是要求在样品的最强干涉条纹出现之前约 100 微米处开始采集数据，因此可以调节参考干涉仪中的固定平面镜以达到这个要求。

下面简单介绍一下 FTIR 在高聚物研究中的一些特殊应用。

由于 FTIR 的快速扫描，可以在几秒钟内或者不到一秒钟就可得到一张质量很好的红外谱图，因此可用于研究瞬间的光谱变化。例如可用于研究快速的化学反应过程，或者高聚物在受力过程中分子链取向度的变化，以及断裂机理的研究。或者与气相色谱，液相色谱以及凝胶透过色谱等直接联用，而不需要先搜集样品后再测绘红外谱图。

由于 FTIR 可以把测量样品的红外光谱图经模-数转换并在记录仪上画出我们所需要的差示光谱，被减组分在两光谱中的强度可以是任意的，如果差示得到的光谱信号很弱，为了提高信噪比，可以使用纵坐标扩展，并进行平滑处理，或进行多次扫描，使信号增强。因此可以不经物理分离而直接鉴定混合物的组分甚至是微量的组分，例如分析高聚物中的杂质、添加剂、氧化降解产物、不同的结构单元以及由于结构的不规整所引起的缺陷等。

### 9.1.3.4 激光拉曼光谱

当单色光作用于试样时，会产生散射光，在散射光中除了与入射光有相同频率的瑞利光以外还有一系列其他频率的光，这些散射光对称地分布在瑞利散射光的两侧，但其强度要比瑞利光弱得多，通常是瑞利光强的$10^{-4}$是入射光强的$10^{-8}$，这种散射光被称为拉曼光，是印度物理学家 C.V.Raman 发现的。其中波长比瑞利光长的拉曼光叫斯托克斯线(stockes)而波长比瑞利光短的拉曼光叫反斯托克斯线(antistockes)。

拉曼谱线的频率虽然随入射光频率而变化，但拉曼散射光的频率和瑞利散射光频率之差(又称拉曼位移$\Delta$)却不随入射光频率而变化，而与样品分子的振动、转动能级有关，拉曼谱线的强度与入射光的强度和样品分子的浓度成正比，所以可以用拉曼光谱对试样进行定性和定量分析。下面介绍拉曼光谱的基本原理。

频率为 $\nu_0$ 的入射单色光可看作具有能量为 $h\nu_0$ 的光子，当光子与物质的分子碰撞时，有两种情况，一种是弹性碰撞，光子仅改变运动的方向而与分子没有能量的交换，称为瑞利散射；另一种是非弹性碰撞，光子不仅改变运动方向，而且还与分子有能量交换，这就是拉曼散射。

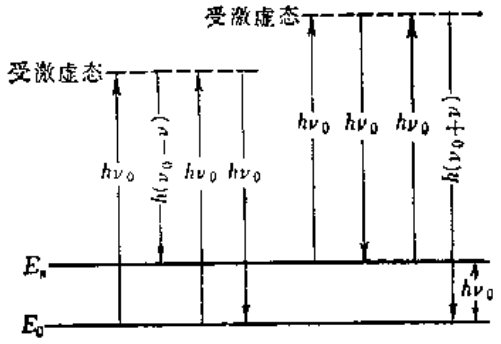


图 9-21 分子的散射能级跃迁

分子的散射能级图9-21可以进一步说明拉曼散射和瑞利散射过程。处于基态 $E_0$ 的分子受到入射光子 $h\nu_0$ 的激发跃迁到受激虚态，而受激虚态是不稳定的，所以分子很快地又回到基态 $E_0$，把

吸收的能量 $h\nu_0$ 以光子的形式（频率为 $\nu_0$）释放出来，这就是弹性碰撞，称为瑞利散射。然而跃迁到受激虚态的分子还可以回到电子的振动激发态 $E_n$，这时分子吸收了部分能量 $h\nu_0$，并释放出能量为 $h(\nu_0-\nu)$ 的光子，这就是非弹性碰撞，所产生的散射光为斯托克斯线。若分子原先就处于激发态 $E_n$ 的，受能量为 $h\nu_0$ 的入射光子激发后跃迁至受激虚态，然后很快地又回到原来的激发态 $E_n$，这也是弹性碰撞，它放出瑞利散射光。若处于受激虚态的分子不是回到原来的激发态，而是回到基态，这也是非弹性碰撞，放出能量为 $h(\nu_0+\nu)$ 的光子，即为反斯托克斯线。这时分子失掉了 $h\nu$ 的能量。由于在常温下原先处于基态的分子占绝大多数，所以通常斯托克斯线比反斯托克斯线强得多。

根据以上的说明可知拉曼散射光和瑞利散射光的频率之差——拉曼位移与物质分子的振动和转动能级有关，不同的物质有不同的振动和转动能级，因而有不同的拉曼位移。对于同一物质，若用不同频率的入射光照射，所产生的拉曼散射光频率也不相同，但其拉曼位移却是一个确定的值。因此，拉曼位移是表征物质分子结构分析和定性检定的依据。

散射光的强度与入射光波长的四次方成反比，所以拉曼光谱需要用波长较短的光源（可见光）。利用激光作为光源是因为激光强度大，使拉曼散射光的强度大大增加，只需几秒钟就能完成分析工作。另外，激光的方向性强，光束发散角小，可聚焦在很小的面积上，能对极微量的样品进行测定，只要用 $10^{-7}$ 毫升的液体、0.5 微克的固体粉末或 $10^{11}$ 个气体分子就能得到较满意的拉曼光谱图。

虽然拉曼散射强度与样品中分子的浓度成正比，可是拉曼光谱在定量分析方面用得还是较少的，这是因为拉曼光的强度会受到样品的折光率、荧光、颜色等影响；也会受到入射光强的稳定性、光谱仪的灵敏度、背景杂散光的透过、检测器的灵敏度、散射池的结构等等的影响，所以在进行定量分析时经常用内标法、或对比法。

#### 9.1.3.5 拉曼光谱和红外光谱选择定则的区别

拉曼光谱与红外光谱都是反映物质分子的振动和转动特征的，但两者又有区别。从光的波动学说来看，散射的产生是由于光波的频率高于分子振动的频率，但又低于电子跃迁的辐射频率，因此光波的电场与物质分子中的电子发生作用不是使电子跃迁，而是使电子云变形，这样就产生了诱导偶极矩 $P$，它是正比于电场强度 $E$ 的，$\alpha$ 称为分子极化率。

$$P=\alpha E$$

该入射光是频率为 $\nu_0$ 的单色光，其电场强度为

$$E=E_0\cos 2\pi\nu_0 t$$

而分子的诱导偶极矩当然随电场强度的变化而变化的。

$$P=\alpha E_0\cos 2\pi\nu_0 t$$

这称诱导偶极矩将会发射出频率为 $\nu_0$ 的电磁辐射，这就是瑞利散射光，其频率和入射光相同，此时极化率是不变化的。但是分子总是在不断地振动和转动，电子云将变形，极化率 $\alpha$ 随原子的间距而变，因而极化率不仅包括不变化的部分，也包括随分子振动而变化的部分。极化率变化部分的频率为 $\nu_0-\nu$ 和 $\nu_0+\nu$，因而产生频率为 $\nu_0-\nu$ 和 $\nu_0+\nu$ 的拉曼散射光，可见，分子在振动过程中极化率发生变化才有拉曼谱线，而分子在振动过程中偶极矩发生变化没有极化率变化的，只有红外谱线没有拉曼谱线，这就是拉曼光谱和红外光谱在选择定则方面的区别。

在电场作用下分子的极化率在一般情况下是各向异性的，而且具有轴对称性，因此，可用一椭球表示极化率在各个方向的大小，图 9-22 是三种简单分子的极化率椭球示意图；图 9-23 和图 9-24 是 $CO_2$ 和 $SO_2$ 分子振动时偶极矩的变化和极化率的变化，两种变化并不一致。一般来说，极性基团的振动和分子的非对称性振动使分子的偶极矩发生变化，因而它是红外活性的，例如强极性基—OH，—C=O，—C—X(X 代表卤素)等，在红外谱中有强的吸收而在拉曼光谱中没有反映。反之，非极性基团和分子的全对称振动使分子的极化率发生变化，因而它是拉曼活性的，例如非极性易极化的键或基团像—C=C—，C=C—，—N=N—，—S—S—等在红外光谱中不能反映，在拉曼光谱却都有反映。拉曼光谱最适用于研究同原子的非极性键，而红外光谱最适用于研究不同原子的极性键的振动。因此两者对于研究分子结构来说是互为补充的，而不能相互代替，两者相互结合可以得到分子结构的完整资料。

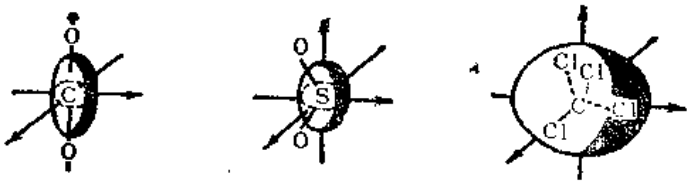


图 9-22　某些简单分子的极化率椭球

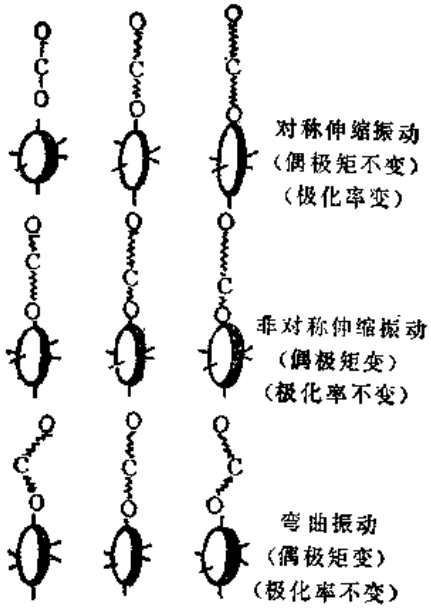



图 9-23　$CO_2$ 分子振动过程中极化率的变化

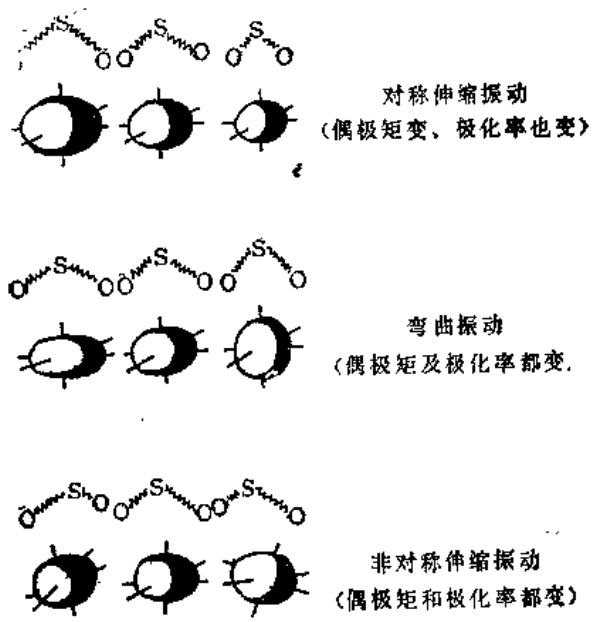



图9-24　$SO_2$ 分子振动过程中极化率变化

### 9.1.3.6　退偏振比 $\rho$

在红外光谱中，只有单晶和取向的高聚物才能测量出偏振行为，在拉曼散射中被完全自由取向的分子所散射的光也可能是偏振的，这是因为在不同方向上的分子被入射光电场极化的程度是不同的。在拉曼散射中用退偏振比 $\rho$ 表征谱带的偏振行为。如 图 9-25 所示，当一束偏振的入射光照到样品上以后，对应拉曼散射的每一条谱带都可以应用偏振分析器分别在垂直和平行于入射光电矢量方向上测量谱带的强度 $I_\perp$ 和 $I_/$，这两者的比值定义为

退偏振比，即

$$\rho=I_{\perp}/I_{/}$$

退偏振比 $\rho$ 表示偏振入射光作用于物质的分子后，所产生的拉曼散射光对于原来入射光退偏振比的程度。

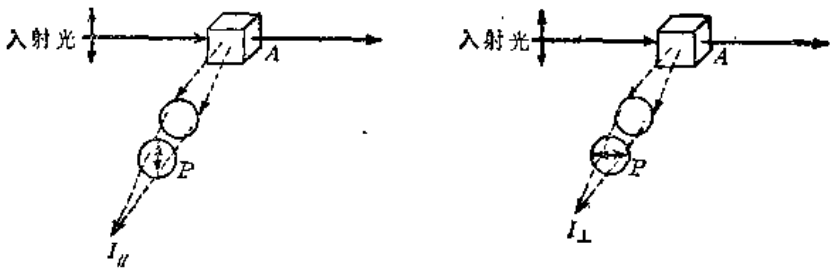



图 9-25　入射光为偏振光时退偏振比 $\rho$ 的测量

（A为样品，P为偏振分析器）

由于极化率可通过极化率椭球来表示，它是与极化率的各向同性部分 $\alpha$ 和各向异性部分 $r$ 相关联的，在入射光为自然光的情况下，退偏振比 $\rho_n$ 与 $\alpha$ 和 $r$ 的关系为

$$\rho_n=\frac{6r^2}{45\alpha^2+7r^2}$$

当入射光为偏振光的情况下，退偏振比 $\rho_p$ 与 $\alpha$ 和 $r$ 的关系为

$$\rho_p=\frac{3r^2}{45\alpha^2+4r^2}$$

退偏振比在拉曼光谱中是一个重要的物理量，它和频率、谱线强度等最常用的光谱参数一起被用来研究拉曼光谱，它对于确定分子振动的对称性和其他物理化学性质有很大的作用。这是因为分子振动可引起极化率椭球的大小、外形和取向的变化。极化率的各向同性部分 $\alpha$ 只引起极化率椭球的大小变化，而各向异性部分 $r$ 引起极化率椭球外形和取向的变化。对于全对称振动来说，只是极化率椭球的大小发生变化，而它的外形和方向不变，即它的极化率是各向同性的，所以 $r=0$，$\rho$ 也为零，所产生的拉曼散射光为完全偏振光，而在非对称振动的情况下，极化率椭球的大小不变，只是它的外形和方向发生了变化，即 $\alpha=0$，$\rho_n=6/7$ 和 $\rho_p=3/4$，此时产生的拉曼散射是退偏的。所以分子的退偏振比 $\rho_n=0\sim6/7$；$\rho_p=0\sim3/4$。

退偏振比越接近零，产生的拉曼光越接近完全偏振光，表明分子的振动含有对称振动成分越多，反之，$\rho_n$ 越接近 6/7 或 $\rho_p$ 愈接近 3/4，则分子的振动含有非对称振动成分越多。可见退偏振比对于确定振动的方式和分子的对称性是很重要的。

激光拉曼光谱仪是由激光光源、样品池、单色仪及检测记录系统等组成，如图 9-26 所示。

激光拉曼光谱仪的光源多半是用气体激光器，如 He-Ne、$Ar^+$、$Kr^+$ 等激光器，要求功率为10—1000毫瓦，功率的稳定性好，变动不大于 1%，使用寿命在1000 小时以上。拉曼散射光是很弱的，如果用1瓦的激光光束，在光电倍增管上所能接收的拉曼光能量仅有 $10^{-10}$—$10^{-11}$ 瓦，因此要求单色器具有成像好、分辨率高、杂散光小的特点，用两个光栅构成的双联

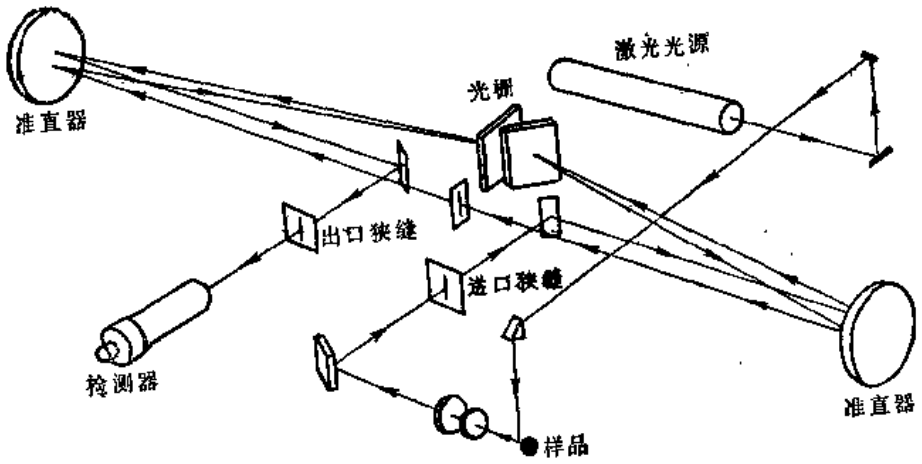
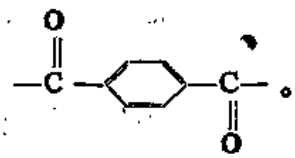



图 9-26　双单色器的激光拉曼光谱仪光路图

单色器可以减少杂散光。激光拉曼光谱对液体、溶液、固体和气体均可测定，即可用于常量分析也能进行微量分析。拉曼散射信号与光源的强度成正比，因此用激光作为光源能使拉曼光大为增强，但在另一个方面，也增加了样品分解的可能性，特别是高聚物或生物大分子和深色化合物更是如此，如用脉冲激光器或样品旋转技术可以防止或减少这种分解。有些样品用激光光束照射时，不仅产生拉曼散射光而且还会产生强度比拉曼信号大几百万倍的荧光信号，为了消除或降低荧光噪音的干扰，可事先将样品用强光照射就会使其荧光信号大大降低，或者选择适当的激光频率，使试样只产生拉曼光而不产生荧光。也可以在试样中加入硝基苯及其衍生物来降低或消除荧光。

### 9.1.3.7　激光拉曼光谱法在分析中的应用

拉曼位移表征了分子中的不同基团振动的特征，因此可通过拉曼位移的测定对分子进行定性和结构分析，同时退偏振比还可以提供分子对称性的信息，目前已积累了大量的化合物功能团的特征拉曼位移。

此外，拉曼光谱还可以帮助了解高聚物的聚集态结构，因为一些高聚物的拉曼光谱对样品的晶态非常灵敏，例如涤纶在不同的处理条件下，纤维的性质也不同，图 9-27 是纶涤在不同处理条件下的拉曼光谱图，图中 a 为由熔融态直接抽纺出来的纤维的拉曼光谱图，b 为纤维在 $T_g$ 以上退火的拉曼图，说明退火后生成结晶使很多谱带相应地变得尖锐，c 为熔融纺丝的纤维经过拉伸后再退火，结晶度更高，而且在 1100 厘米$^{-1}$ 处出现很明显的双峰。晶体结构之所以使拉曼峰变得尖锐，是因为在晶体中羰基与苯环形成反式结构，  。而在无定形结构中，羰基处于各种不同的旋转状态，并与苯环不在同一平面内，这些内旋转异构体的分布使羰基伸缩振动谱带变宽，这

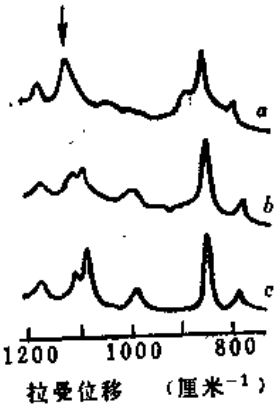



图 9-27 涤纶的拉曼光谱图

是因为每一构象(即羰基偏离苯环角度不同)都有着自己的振动频率。而在晶体中，由于所有羰基都处于苯环所在平面内，即具有单一的构象，所以羰基谱带宽度变窄。另外，像许多非极性的键如 C=C 和 S—S 等在拉曼光谱中有很强的谱带，故可使用拉曼光谱研究橡胶硫化机理；水在 3000—5000 厘米$^{-1}$ 区域只有一个在 1640 厘米$^{-1}$附近，弱的谱带，因此激光拉曼光谱法广泛地用来研究合成和生物高分子在水溶液中的结构。

图 9-28 是 3% 聚 -L-赖氨酸水溶液在 4℃ 和 52℃ 时的激光拉曼光谱图，从图中可看出 52℃ 时谱图中增加了 1240 厘米 $^{-1}$ 的峰，这说明聚 -L- 赖氨酸的构象发生了变化。图 9-29 是 1240 厘米 $^{-1}$ 峰的相对高度随温度的变化，从图中可说明聚 -L- 赖氨酸在水溶液中随着温度的变化由 $\alpha$ 螺旋形转变成 $\beta$ 薄片形的情况，转变温度在 25—35℃ 之间。

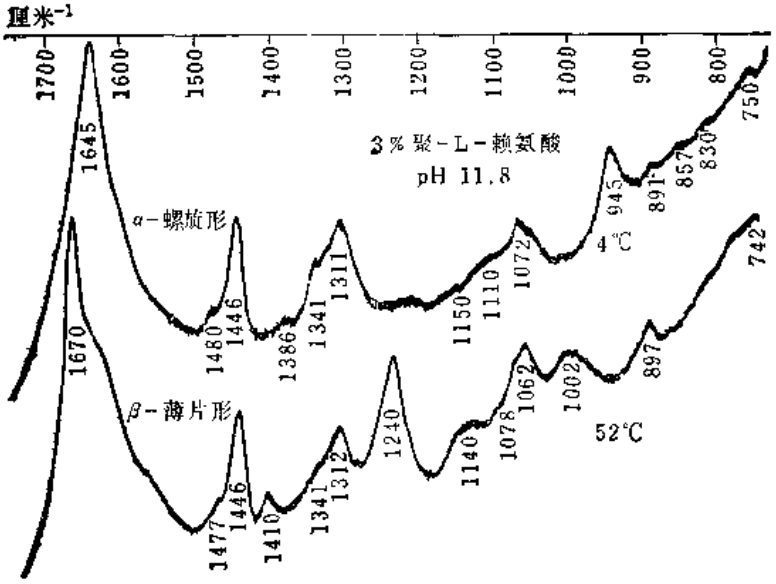



图 9-28 聚-L-赖氨酸水溶液的激光拉曼光谱图

(上) α-螺旋形的，3%$H_2O$,pH11.8,T = 4℃

(下) β-薄片形的，3%$H_2O$,pH11.8,T = 52℃

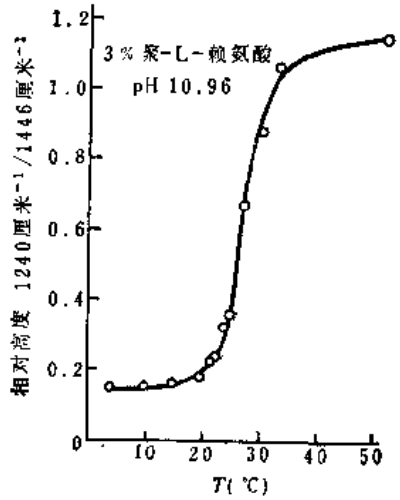



图 9-29 1240厘米$^{-1}$峰的相对高度对温度的图

表明 α 向 β 转变的情况

### 9.1.4 准弹性光散射 (QELS)[7-9]

如果把溶液中每个高分子看作是一个各向同性的粒子，以一定波长的入射光(或频率)照射该粒子时，它不吸收入射光的能量而仅仅被入射光的电磁波诱导成为一个振动的偶极子，这个粒子将作为二次光源向各个方向发射出与入射光频率相等的球面电磁波，即所谓光的散射。这种与入射光频率相等的散射称为弹性散射，也称为瑞利散射。经典的光散射通常称为瑞利-德拜散射，它是测定溶液中高分子的弹性散射，通过散射光强与散射角和溶液浓度的关系 $I(\theta,c)$ 可求出高分子在溶液中的旋转半径 $R_g$，重均分子量 $M_w$ 和反映高分子和溶剂相互作用的第二维利系数 $A_2$。

如果散射粒子以一定的速度在运动，则散射频率会发生多普勒位移(Doppler Shift)，频率位移的多少与散射粒子运动的速度有关，因此从理论上讲，通过测定散射光频率 $\omega$ 与入射光频率 $\omega_0$ 之差 $\Delta\omega$ 可求出散射粒子的运动速度。对高分子来说，它在溶液中有布朗运动，通过 $\Delta\omega$ 的测定可以求出高分子在溶液中由于布朗运动引起的平移扩散系数 $D_T$，从

$D_T$ 可算出高分子的流体力学半径 $R_h$。如果高分子是各向异性的，还可以求出高分子在溶液中的转动扩散系数 $D_R$ 和分子的不对称因子。实际上 $D_T$ 很小，所以 $\Delta\omega$ 也很小，如果入射光是可见光 $\omega_0$ 约 $10^{14}$赫，而 $\Delta\omega$ 只有 $\pm10^7$赫，$\Delta\omega$ 约 $\pm0.1$ 纳米，这是一个很小的数值，因此称它为准弹性散射。准弹性光散射是反映分子的运动情况，故又称为动态光散射 (Dynamic Light Scattering)。相应之下，经典的光散射可称为静态光散射(Static Light Scattering)。

高分子在溶液中的布朗运动没有固定的方向，散射光的频率位移 $\Delta\omega$ 也是不固定的，此因散射光强随频率的变化 $I_s(\omega)$是一种分布函数。

$$I_s(\omega)=I_0(\omega_0)\cdot\frac{c\Gamma}{(\omega-\omega_0)^2+\Gamma^2} \tag{9-12}$$

式中 $I_0(\omega_0)$ 是指频率为 $\omega_0$ 的入射光强，$c$ 是溶液的浓度，式 (9-12) 所表示的是劳仑兹分布，峰的半高半宽为 $\Gamma$（见图 9-30），如果散射质点运动得快，则 $\Gamma$ 值大，反之则 $\Gamma$ 值小，对高分子溶液来说 $\Gamma$ 值与高分子在溶液中的热扩散系数 $D$ 有关，

$$\Gamma=Dq^2 \tag{9-13}$$

$q$称为散射矢量，$q=\frac{4\pi n}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}$。如果散射角 $\theta$、溶剂的折光率 $n$ 和入射光的波长 $\lambda$ 都已确定，$q$ 是一常数。因此如果用实验方法测出散射光随频率的变化 $I_s(\omega)$可以从峰的半高半宽值 $\Gamma$ 中求出扩散系数 $D$。事实上 $D$ 的数值很小($D\sim10^{-7}$)，散射峰是很狭的，也就是说 $w_0$ 约 $10^{14}$赫而 $w-w_0\sim10^7$赫，$w_0$ 与 $\Delta w$ 相差 7 个数量级，很难用通常的滤波法或干涉法测出。

另一方面，由于散射粒子的热运动使散射光强不稳定，如果测量的时间很短（微秒或毫微秒），在某一瞬间测到的散射光强信号是在其平均值附近随机变化的信号，一般用光电倍增管经甄别放大输出的光子数 $n$ 来表示散射光的强度，它是时间的函数 $n(t)$，如图 9-31(a)所示。从图中可看出在 $t$ 和 $t+\tau$ 时 $n$ 的值是不相等的，$\tau$ 是时间间隔，当 $\tau$ 取得很小时 $n(t)$与 $n(t+\tau)$几乎相等，而 $\tau$ 增大时 $n(t)$与 $n(t+\tau)$的值相差较远，也就是说当$\tau$很

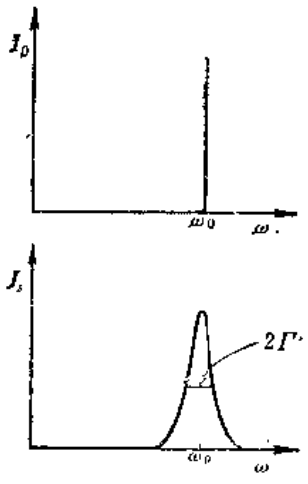



图 9-30　入射光强与散射光强随频率的变化

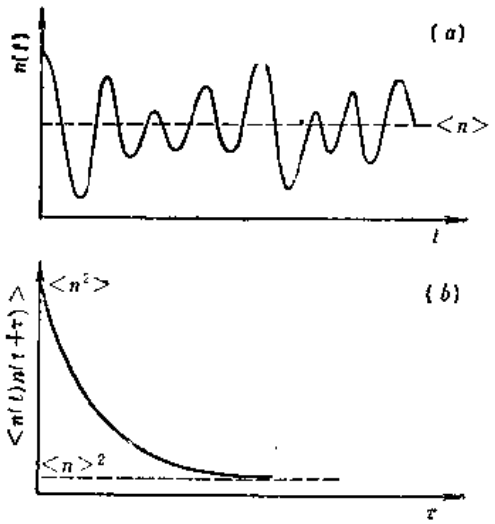



图 9-31

(a) 散射光强的涨落讯号
(b) 光子数 n(t) 的自相关函数$\langle n(t)n(t+\tau)\rangle$

小时 $n(t+\tau)$ 与 $n(t)$ 是相关的，$\tau$ 很大时 $n(t+\tau)$ 与 $n(t)$ 就不相关了，这种相关性可用自相关函数 $\langle n(t)n(t+\tau)\rangle$ 来表示，它的定义是

$$\langle n(t)n(t+\tau)\rangle = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_0^t n(t)n(t+\tau)dt \tag{9-14}$$

在很多场合下自相关函数是一种指数衰减的形式如图 3-39(b)所示，它的数学表示式为

$$\langle n(t)n(t+\tau)\rangle = \langle n\rangle^2 + [\langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2]\exp(-\tau/\tau_c) \tag{9-15}$$

这里的 $\tau_c$ 称为相关时间或松弛时间。

根据 Wiener-Khintchine 定理，任何一个随时间涨落的物理量 $n(t)$ 它的自相关函数 $\langle n(t)n(t+\tau)\rangle$ 与它的频谱密度 $I_s(\omega)$ 之间是富利埃变换的关系即

$$I_s(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau}\langle n(t)n(t+\tau)\rangle \tag{9-16}$$

这样，$I_s(\omega)$ 中峰的半高宽值 $2\Gamma$ 与 $\langle n(t)n(t+\tau)\rangle$ 中的相关时间 $\tau_c$ 成倒数关系

$$\tau_c = (2\Gamma)^{-1} = (2Dq^2)^{-1} \tag{9-17}$$

因此，对高分子溶液来说散射光的频率位移很小，不能测出 $I_s(\omega)$。如果能测出 $\langle n(t)n(t+\tau)\rangle$，同样可以得到扩散系数 $D$。已知 $D$ 就可根据下式求得高分子的流体力学半径 $R_h$，

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \tag{9-18}$$

式中 $D_0$ 是无限稀释时的扩散系数，$D=D_0(1+k_Dc+\cdots)$，$\eta$ 是溶剂的粘度，$k$ 是Boltzmann常数，$T$ 是绝对温度。$D$不但与浓度 $c$ 有关，还与分子量 $M$ 有关

$$D_0 = AM^{-b} \tag{9-19}$$

如果事先知道常数 $A$ 和 $b$ 的值，可从测得的 $D_0$ 求出 $M$。

对于一般高分子来说，$D\sim10^{-6}-10^{-8}$厘米$^2$/秒，$q\sim10^5$ 厘米$^{-1}$，$\tau_c\sim10^{-6}$ 秒，要精确求得 $\tau_c$，至少要求在 $10^{-6}$秒左右的短时间内进行 $n(t)$的高速测量及短时间内进行演算$\langle n(t)n(t+\tau)\rangle$的光子相关器，在入射光源方面要求有稳定光强的单一波长的偏振光，一般使用2瓦或2瓦以上的 $\lambda=488$ 纳米或 514.5 纳米的氩离子激光器，也可用 $\lambda=633$ 纳米的氦-氖激光器，入射光通过散射池所产生的散射光经过检偏振器进入到光电倍增管，要求光电倍增管对光源的波长灵敏度高而且暗电流小。图 9-40 是聚苯乙烯乳胶（直径 $d_0=0.176$微米，浓度为 $5.5\times10^{-4}wt\%$）使用 72 频道的 Malvern 相关器在 $\theta=60°$，$T=25$℃ 时得到的 $\langle n(t)n(t+\tau)\rangle$曲线。假定相关函数呈单指数衰减。则

$$c(\tau)\equiv\langle n(t)n(t+\tau)\rangle = \alpha+\beta\exp(-2\Gamma\tau) \tag{9-20}$$

上式与式(9-40)相比较，$\alpha$ 就是相关曲线的基线，用最小二乘法对相关曲线进行指数拟合，可以求得 $\Gamma=1590$ 秒$^{-1}$，$\beta=0.592$。如果用已知的溶剂粘度 $\eta_0$，溶质分子的直径 $d_0$，温度 $T$ 和散射矢量 $q$ 代入 Einstein-Stokes公式，简称 $S$-$E$ 公式。

$$\Gamma = kTq^2/3\pi\eta_0 d_0 \tag{9-21}$$

可计算出 $\Gamma=1583$ 秒$^{-1}$，两者比较接近。

#### 9.1.4.1 准弹性光散射的数据处理[11]

对于粒经比 $q^{-1}$ 小的球形分子，用准弹性光散射法测定分子的运动仅是平移扩散运动，但是当 $\langle S^2\rangle^{1/2}>q^{-1}$，即 $q\langle S^2\rangle^{1/2}\geqslant1$ 时，则在 $c(\tau)$中除了有平移扩散系数 $D_T$ 的贡献外，

还有分子本身的旋转扩散系数 $D_R$ 的贡献，因此，$c(\tau)$曲线不是单指数的形式。另外，合成高分子的分子量有多分散性，分子量分布对 $c(\tau)$也有影响，因此指数衰减速度 $\Gamma$ 也有一个分布。为了要从 $\Gamma$ 中分离出两种不同的扩散系数的贡献，以及 $\Gamma$ 的分布等问题，必须对 $c(\tau)$的数据进行解析，以下将介绍几种解析法。必须指出的是：如果实验数据精度不高，即使选用了合适的解析法也是毫无意义的。

(1) 累积法(Cumulants Method)

如果试样是多分散性的，那么谱线的宽度 $\Gamma$ 也是多分散的，因此式 (9—40) 中的 $\exp(-\tau/\tau_c)$是一种平均值，令 $g^{(1)}(\tau)=\exp(-\tau/\tau_c)$

$$|g^{(1)}(\tau)|=\langle\exp(-\Gamma\tau)\rangle_{av}=\int_0^\infty G(\Gamma)\exp(-\Gamma\tau)d\Gamma \tag{9-22}$$

式中 $G(\Gamma)$是归一化的谱线宽度分布函数。

$$\ln|g^{(1)}(\tau)|=\langle-\Gamma\tau\rangle_{av}=-\langle D\rangle_{av}q^2\tau \tag{9-23}$$

如果用累积展开，则

$$\ln g^{(1)}(\tau)=-\bar{\Gamma}\tau+\frac{1}{2!}\mu_2\tau^2+\frac{1}{3!}\mu_3\tau^3+\frac{1}{4!}(\mu_4-3\mu_2^2)\tau^4+\cdots$$

$$=\sum_{m=1}^{\infty}K_m(\Gamma)(-\tau)^m/m! \tag{9-24}$$

这里 $K_m$ 是指第 $m$ 个累积，$K_1=\mu_1=0;K_2=\mu_2;K_3=\mu_3;K_4=\mu_4-3\mu_2^2$；$\bar{\Gamma}=\int_0^\infty\Gamma G(\Gamma)\,d\Gamma$；$\mu_i=\int_0^\infty(\Gamma-\bar{\Gamma})^iG(\Gamma)d\Gamma$，如果所得的实验数据用式(9-24)进行拟合，通过计算机，用非线性最小二乘法可算出$K_1,K_2,K_3\cdots\cdots$等数值，其中 $K_2$ 是反映 $G(\Gamma)$的分布宽度的，$K_3$ 是反映分布的不对称性，$K_4$ 是反映分布的峰形和尖锐程度。$K_m$ 的误差随着 $m$ 的变大而增大，实际上，可信的值大约是 $K_1$ 和 $K_2$，如果按式 (9-46)算出的扩散系数 $\langle D_T\rangle_{av}$ 就是式 (9-24) 中的第一项 $\langle D_T\rangle_{av}=\frac{\bar{\Gamma}}{q^2}$，它是扩散系数的 Z 均值，$\langle D_T\rangle_z=\sum_i c_iM_iD_{Ti}/\sum c_iM_i$，这个方法所需时间短。

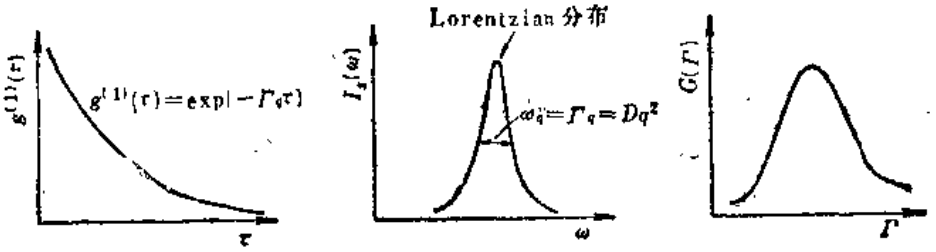



图 9-32 准弹性光散射中散射电场相关函数 $g^{(1)}(\tau)$，频谱密度 $I(\omega)$和谱线密度分布函数$G(\Gamma)$

(2) 直方图法(Histogram Method)

直方图法是把 $G(\Gamma)$用 $M$ 个宽度为 $\Delta\Gamma$ 的不连续的长方块拼合起来来表示，因为$\Delta\Gamma=(\Gamma_{max}-\Gamma_{min})/M$，因此$|g^{(1)}(\tau)|$能表示为

$$|g^{(2)}(\tau)|=\sum_{i=1}^{M}G(\Gamma_i)\int_{\Gamma_i-\Delta\Gamma/2}^{\Gamma_i+\Delta\Gamma/2}\exp(-\Gamma\tau)d\Gamma \tag{9-25}$$

又因为 $\Gamma$ 的分布 $G(\Gamma)$ 是归一化的，$\sum_{j=1}^{M} G(\Gamma_j)=1$，所以我们可以将测得的 $|g^{(1)}(\tau)|$ 用式(9-25)进行拟合，然后用最小二乘法通过计算机求出 $G(\Gamma_j)$ 值。一般情况下，如果每个频道有 $10^7$ 个光子数，$M$ 取 8—14 就够了。

(3) 用线性响应理论的解析法

这种方法是基于分子模型严格地计算出自相关函数的初始斜率，然后再与实验值进行比较。此外还有些方法可参阅有关文献。

### 9.1.4.2 准弹性光散射的应用

表(9-7)是用准弹性光散射法测定球状生物大分子的平移扩散系数的例子。

表 9-7 用光散射法测定生物大分子的 $D_T$

| 样品 | 浓度 mg/ml | 温度 ℃ | pH | 加盐 | 平移扩散系数 $10^{-7}cm^2/sec$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 牛血清白蛋白(BSA) | 30 | 室温 | 6.91 | —— | 10.2±0.2 |
| 牛血清白蛋白(BSA) | 30 | 室温 | 6.80 | 0.5mol/L KCl | 6.7±0.1 |
| 牛血清白蛋白(BSA) | 0.5～20 | 20 | 6.0 | 0.1mol/L NaCl+0.01M 磷酸盐缓冲液 | 5.76±0.05 |
| 小牛胸腺(DNA) | 0.5 | 室温 | 7.00 | 0.15mol/L NaCl+0.015M 柠檬酸三钠 | 0.2±0.1 |
| 卵白蛋白 | 50 | 室温 | 6.80 | 0.5mol/L KCl | 7.1±0.2 |
| 溶菌酶 | 60 | 室温 | 5.60 | —— | 11.5±0.3 |
| 溶菌酶 | 3～20 | 20 | 6.0 | 0.1mol/L NaCl+0.01M 磷酸盐缓冲液 | 10.6±0.2 |
| 烟草花叶病毒(TMV) | 0.1 | 室温 | 7.20 | 0.01mol/L 磷酸钠缓冲液 | 0.40±0.02 |
| 烟草花叶病毒(TMV) | 0.1 | 20 | 7.5 | 0.001mol/L 磷酸钠缓冲液 | 0.280±0.006 |
| 烟草花叶病毒(TMV) | 3 | 20 | 6.0 | 0.025mol/L 醋酸盐缓冲液 | 0.29±0.01 |
| 烟草花叶病毒(TMV) | 0.12 | 20 | 6.0 | 醋酸盐缓冲液 | 0.35 |
| 烟草花叶病毒(TMV) | 0.1 | 20 | 6.0 | 醋酸盐缓冲液 | 0.37 |
| 烟草花叶病毒(TMV) | (0) | 20 | 6.0 | 醋酸盐缓冲液 | 0.45 |
| 烟草花叶病毒(TMV) | 0.2 | 25 | 7.5 | 0.001mol/L EDTA 缓冲液 | 0.39±0.01 |
| 烟草花叶病毒(TMV) | 0.4～1.63 | 25 | 7.5 | 0.001mol/L 磷酸钠缓冲液 | 0.365 |

如何从平移扩散系数 $D_T$ 求算溶质的分子量 $M$ 呢？可以有下列几种方法：

(1) 利用 Einstain-Stokes 公式

根据 Einstein 公式当溶液无限稀时，$D_T^0$ 与平移摩擦系数 $f_T$ 成反比，

$$D_T^0=k_sT/f_T \tag{9-26}$$

而按 Stokes 定律，如果溶质分子是球状的，球的半径为 a，溶剂的粘度为 $\eta$，则 $f_T$ 与分子的流体力学形状有关。

$$f_T=6\pi\eta a \tag{9-27}$$

如果溶质分子是旋转椭球，它们的半轴为 $a$、$b$、$b$，则

$$f_T=\frac{6\pi\eta a(1-b^2/a^2)^{1/2}}{\ln\left[\dfrac{1+(1-b^2/a^2)^{1/2}}{b/a}\right]} \quad \text{(橄榄状)} \tag{9-28}$$

或半轴为 $a$、$a$、$b$，则

$$f_T=\frac{6\pi\eta b(a^2/b^2-1)^{1/2}}{\tan^{-1}(a^2/b^2-1)^{1/2}} \quad \text{(扁球状)} \tag{9-29}$$

式中 $a$ 是椭球的长半轴，$b$ 是椭球的短半轴，$f_T$ 是平均的平移摩擦系数。如果椭球的体积与半径为 $R_0$ 的圆球的体积相等，即 $\frac{4}{3}\pi R_0^3=\frac{4}{3}\pi ab^2$，或 $\frac{4}{3}\pi R_0^3=\frac{4}{3}\pi a^2 b$，则

$$\frac{4}{3}\pi a^3=\frac{\overline{v}M}{N_A} \qquad \text{(圆球)} \qquad (9\text{-}30)$$

$$\frac{4}{3}\pi R_0^3=\frac{\overline{v}M}{N_A} \qquad \text{(旋转椭球)} \qquad (9\text{-}31)$$

$\overline{v}$ 是溶质分子的比体积，$M$ 是分子量，$N_A$ 是 Avogadro 常数。以上公式只适用于未溶剂化的溶质分子。对于那些没有水合作用的球状分子，可从已知的 $\overline{v}$，$\eta$，$D$，求出分子量 $M$。反之，如果分子量 $M$ 是已知的，则从测得的 $D$，通过式(9-26)，(9-27)，(9-30)，(9-31)，区分未溶剂化的分子是球状的还是旋转椭球状的。可是要确定旋转椭球是橄榄状的还是扁球状的，还需要其他方面的信息。如果从其他方面知道溶质分子的体积，可以用以上的计算求出溶质分子的溶剂化程度。事实上，溶质分子扩散时总难免要粘附一定量的溶剂分子，因此，计算出来的是等效流体力学体积。总之，式(9-26)，(9-27)给出的是已经水合的分子尺寸，而式(9-30)，(9-31)给出的是未被水合的分子尺寸。例如有人用以上的方法测得 R-17 病毒的流体力学半径 $R_h$ 为

$$R_h=\frac{293k}{6\pi\eta_{20,w}D^0_{20,w}}=139\pm1.4\text{埃}$$

式中注脚(20,w)是指 20℃ 以水为溶剂的值，$k$ 是 Boltzmann 常数，如果不是在 20℃ 也不是在水中测定，而是在任意温度 $T$°K 和任意溶剂 $S$ 中测定，则可通过下式换算：

$$D_{20,w}=D_{T,S}\frac{\eta_{T,S}}{\eta_{20,w}}\cdot\frac{293.16}{T} \qquad (9\text{-}32)$$

$D^0_{20,w}$ 是标准条件下病毒浓度趋于零的外推值，对 R-17 病毒来源，$D^0_{20,w}=(1.54\pm0.015)\times10^{-7}$ 厘米²秒⁻¹，溶剂化的体积为 $\frac{4}{3}\pi R_h^3$，与未溶剂化的体积 $M\overline{v}/N_A$ 相比，可求出 R-17 病毒的溶剂化程度。在此例中，$\overline{v}\doteq0.673\pm0.007$ 厘米³/克，而且 $M=(3.81\pm0.14)\times10^6$，因此每克病毒中有 $1.11\pm0.13$ 厘米³ 的溶剂。这里需要提醒的是，扩散系数的变化可能是由于溶剂化程度变化引起的，也可能由于溶质分子构象的变化引起的，或者两种变化都存在，此外，离子的影响和溶质分子的多分散性，都会使计算复杂化。

(2)扩散法与沉降法结合

如果有一种离心力 $\omega^2r$ 作用在质量为 $M/N_A$ 的溶质分子上，则溶质分子以 $\frac{dr}{dt}$ 的速度进行沉降，它们之间有如下的关系

$$F=f_t\frac{dr}{dt}=\omega^2r(M/N_A)(1-\overline{v}\rho_1) \qquad (9\text{-}33)$$

式中 $f_t$ 是平移摩擦系数，$\frac{dr}{dt}$ 是溶质分子沉降的速度，$\omega$ 是离心转子的角速度，$r$ 是溶质分子离开旋转中心的距离。其中溶质受到溶剂的浮力为 $\omega^2r(M/N_A)\overline{v}\rho_1$，$\overline{v}$ 是溶质的偏微体积，$F$ 是每个溶质分子受到的力，式(9-56)是对无限稀的溶液而言，如果溶液有一定的浓度，则用溶液的密度 $\rho$ 代替溶剂的密度 $\rho_1$

$$f_t \frac{dr}{dt} = \omega^2 r \left(\frac{M}{N_A}\right)(1-\bar{v}\rho) \tag{9-34}$$

定义沉降系数为单位离心力的沉降速度，即

$$S = \frac{dr}{dt} \Big/ \omega^2 r = \frac{M}{N_A f_t}(1-\bar{v}\rho) \tag{9-35}$$

沉降系数 $S$ 是一个可用实验测定的值，它只与溶质分子参数有关。如果将 $S$ 与 $D_0=kT/f_T$ 结合可得

$$M = S_0 RT/D_0(1-\bar{v}\rho_1) \tag{9-36}$$

这里的 $R$ 是气体常数，注脚 0 是指浓度为零的外推值，$\rho_1$ 是溶剂的密度。如果溶液有一定浓度，则扩散系数可用另一种表示式：

$$D = \frac{c}{N_A f_T}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c}\right)_{p,T}(1-\bar{v}c) \tag{9-37}$$

这里的 $c$ 是溶液的浓度，$\mu_2$ 是溶质的化学位，$\bar{v}$ 是溶质的比体积，对理想溶液来说 $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c}\right)_{T,P} = \frac{RT}{c}$，因为在扩散过程中溶质与溶剂流动的方向相反，所以在式(9-37)中有一校正因子$(1-\bar{v}c)$。式(9-37)是用于有一定浓度时用动态光散射法测定平移扩散系数的公式，也可写成

$$D = \frac{RT}{N_A f_T}(1+Ac+\cdots)(1-\bar{v}c) \tag{9-38}$$

式中 $A$ 是第二维利系数，式(9-36)与(9-38)联立可得

$$\frac{S}{D} = \frac{M(1-\bar{v}\rho)}{RT(1+Ac+\cdots)(1-\bar{v}c)} \tag{9-39}$$

从 $\frac{S}{D}$ 与 $c$ 的关系中可求出第二维利系数 $A$。注意 $S$ 和 $D$ 都与溶剂的性质有关，因此一定要在同一种溶液、同样的 $T$ 和 $P$ 时测定 $S$ 和 $D$，用扩散系数和沉降系数结合的方法测定分子量 $M$ 对分子量较大的分子特别有用。例如有人利用式(9-36)测得 R-17 病毒的分子量为

$$M = 293\,RS^0_{20,w}/D^0_{20,w}(1-\bar{v}\rho_{20,w}) = (3.81\pm0.14)\times10^6$$

这里的 $S^0_{20,w}$ 是 $S_{20,w}$ 的零浓度外推值。如果 $S$ 是在某种溶剂 $s$ 和某种温度 $T$ 下测得的，则可换算成 20℃、水溶液中的 $S$ 值

$$S_{20,w} = S_{T,S}\frac{1-\bar{v}\rho_{20,w}}{1-\bar{v}\rho}\cdot\frac{\eta_{T,s}}{\eta_{20,w}} \tag{9-40}$$

下面列出用式(9-36)测出的 $M$ 值，它包括了很广的分子量范围。

**表 9-8 用扩散系数法和沉降法结合算出的分子量**

| 试　　样 | 分　子　量 |
|---|---|
| 溶菌酶 | 14500±300 |
| R-17 病毒 | (3.81±0.14)×10⁶ |
| 噬菌体入 | (45.2±2.0)×10⁶ |

(3) 高分子同系物

对高分子同系物(分子结构相同，而分子量不同的高聚物)来说，随着分子尺寸的增大，

平移扩散系数会下降。有人用谱线宽度法测定了一系列聚苯乙烯在丁酮中柔性高分子的平移扩散系数，发现平移扩散系数的零浓度外推值与分子量有下面的关系

$$D_0=k_DM^{-b} \tag{9-41}$$

式中 $K_D$ 和 $b$ 是常数，它取决于高分子和溶剂的性质以及测试的温度，聚苯乙烯－丁酮体系在 298$K$ 时 $K_D=(3.1\pm0.2)\times10^{-1}$厘米$^2$/秒，$b=0.53\pm0.02$，其实早就有人指出 $b$ 与特性粘度指数 $a$($[\eta]=KM^a$)之间有定量关系。

$$1+a=3b \tag{9-42}$$

$a$ 的范围在 0.58—0.64 时，$b=0.527$—$0.547$，这个结果与谱线宽度法的实验结果非常一致。

例如聚-$\gamma$-苄基-L-谷氨酸盐 (Poly-$\gamma$-benzyl-L-glutamate,PBLG)在 1,2-二氯乙烷中呈螺旋状结构 $D_0=1.96\times10^{-3}M^{-0.77}$；而在二氯醋酸中呈无规线团状，$D_0=2.95\times10^{-5}M^{-0.585}$ 厘米$^2$/秒，而且许多蛋白质分子在氯化胍(guanidinium chloride)这类变性剂中都是呈无规线团状。例如许多蛋白质分子在 6$M$ 氯化胍 $+0.1M\beta$-巯基乙醇的溶剂中都服从下面的关系式

$$D_0\approx7.58\times10^{-5}M^{-0.53} \tag{9-43}$$

这里的 $b=0.53$ 说明是无规线团状的，因此我们在极稀释溶液中测得扩散系数 $D_0$ 就可估计出蛋白质的分子量。例如溶菌酶在氯化胍中变性后测得的 $D_{20,w}=[7.3\pm0.1]\times10^{-7}$ 厘米$^2$/秒，经过溶剂的粘度换算后得 $D_{20,t}MGnHCl=4.57\times10^{-7}$厘米$^2$/秒。如果用 $M=14500$ 代入式 (9-43) 得出 $D_0=4.7\times10^{-7}$ 厘米$^2$/秒，两者很一致。以上是举了一些生物样品的例子。对于合成高分子，如果知道体系的 $b$ 和 $K_D$，当然可从 $D_0$ 中求出 $M$。

某些高分子或生物大分子随着溶剂性质的不同，它们的构象会发生变化。例如从螺旋形转变成无规线团或从无规线团形转变成螺旋形，因为分子形状的转变会引起流体力学体积的转变，所以可用准弹性光散射测出这种转变。例如在 1,2-二氯乙烷和二氯醋酸的混合溶剂中测定 PBLG 的平移扩散系数 $D_T$，发现 $D_T$ 是溶剂组成和温度的函数：在 25℃ 时随着二氯醋酸成分的增加，增加到 76% 时 $D_T$ 有明显的变化；在 80% 的二氯醋酸中，PBLG 浓度为 0.5 克/100毫升时，25℃ 的 $D_T=1.47\times10^{-7}$，到了 40℃时 $D_T=1.2\times10^{-7}$厘米$^2$/秒，这种螺旋形—无规线团形的转变是属于大的构象变化，因此反映在 $D_T$ 上的变化也较大，可是有些更小的构象的变化，例如将立体同分异构活性剂(allosteric activator)丁二酸钾联结在丁氨二酸氨甲酰酶上，沉降系数 $S$ 下降 4%，氧联结到血红素上沉降系数 $S$ 下降 4%，这种微小的变化都能用准弹性光散射法检测出来。因此可以用测定 $D_T$ 的方法来研究酶的构象变化。总之，与高分子运动性质有关的物理量，都可用准弹性光散射来测定。利用所测得的动态物理量可再去研究生物过程的其他变化。例如弹性硬蛋白的凝聚等。准弹性光散射法的最大优点是试样可以不受到电力、离心力、剪切力等外来的干扰，它只需要试样自身存在的一种自发的涨落就行了。但这并不意味着用外来的力就没有帮助了，例如电泳光散射就借助外力的。

以上是介绍用动态光散射法如何测得平移扩散系数以及如何从平移扩散系数求得分子量、分子的构象、分子的尺寸，以及分子在溶液中形态的转变等。下面将介绍如何用动态光散射测定各向异性高分子绕自身旋转运动时的转动扩散系数 $D_R$ 以及从 $D_R$ 中得到的信息。

如果用同样的偏振入射光照射在各向异性高分子的溶液中（旋转椭球或棒状），则散

射光中有非常小的一部分散射光是由于高分子的光学各向异性引起的。可以用退偏振的方法测出。

现在考虑最简单的情况：假定高分子是一个旋转椭球，而且是刚性的。按照旋转椭球的几何对称性，绕三个主轴旋转的三个旋转扩散系数中有两个数值是相等的，可以用退偏振的光散射法测得绕两个相等主轴中的任何一个主轴旋转的转动扩散系数 $D_R$，因为转动扩散系数 $D_R$ 与转动摩擦系数 $f_R$ 有关。

$$D_R=kT/f_R$$

式中 $k$ 是 Boltzmann 常数，$T$ 是绝对温度。对于橄榄形的旋转椭球则

$$f_R=\frac{8}{9}f_t a^2\left[\frac{1-(b/a)^4}{2-b^2/a^2-(f_t/f_t^0)(b/a)^{2/3}}\right]$$

这里的 $f_t^0=6\pi\eta R_0=6\pi\eta(ab^2)^{1/3}$；$f_t$ 可从式 (9-51) 中得到，代入上式得

$$\begin{cases}f_R=\dfrac{16\pi a^3\eta}{3}\left[\dfrac{1-(b/a)^4}{(2-b^2/a^2)G(b/a)-1}\right]\\ G(b/a)=\ln\left(\dfrac{1+(1-b^2/a^2)^{1/2}}{b/a}\right)\Big/\left(1-\dfrac{b^2}{a^2}\right)^{1/2}\end{cases}\qquad (a>b)$$

对于半轴为 $a$、$a$、$b$ 的扁形旋转椭球则

$$f_R=\frac{8}{9}f_t b^2\left[\frac{1-(a/b)^4}{2-(a/b)^2-(f_t/f_t^0)(a/b)^{2/3}}\right]$$

这里的 $f_t^0=6\pi\eta(a^2b)^{1/3}$，与式 (9-52) 结合得

$$\begin{cases}f_R=\dfrac{16\pi b^3\eta}{3}\left[\dfrac{1-(a/b)^4}{(2-a^2/b^2)G(a/b)-1}\right]\\ G\ (a/b)=\dfrac{\tan^{-1}[(a^2/b^2)-1]^{1/2}}{[(a^2/b^2)-1]^{1/2}}\end{cases}\qquad (a>b)$$

因此，对于刚性球状或刚性旋转椭球状的高分子，可从同时测得 $D_t$ 和 $D_R$ 中得到 $f_t$ 和 $f_R$，从而可得到颗粒的流体力学尺寸和形状。如果用其他方法得知 $\bar{v}$ 和 $S$，可知未溶剂化的颗粒的体积，相比之下，就可求出溶剂化的程度。例如从测得的溶菌酶的数据中可知溶菌酶是长轴为48±1埃，短轴为26±0.8埃的未溶剂化的橄榄形椭球，外面第一层厚度为3.5埃的溶剂壳。

对于刚性棒状高分子，Pecora 曾计算出输出信号的时间相关函数 $R(q,\tau)$ 为

$$R(q,\tau)=R_0(qL)\exp[-Dq^2\tau]+R_1(qL)\exp[-(Dq^2+6D_R)\tau]+\cdots \quad (9\text{-}44)$$

式中 $R_0(qL)=\left(\dfrac{2}{qL}\int_0^{qL/2}\dfrac{\sin Z}{Z}dZ\right)^2$

$$R_1(qL)=5[(qL)^{-1}(-3j_1\left(\frac{1}{2}qL\right)+\int_0^{qL/2}\frac{\sin Z}{Z}dZ]^3$$

式中 $j_1$ 是一级贝塞尔函数。

图 (9-33) 是 $R(qL)$、$R_0(qL)$、$R_1(qL)$、$R_h(qL)$ 的曲线，图中注明的 $R$ 是式 (9-44) 中与总的散射强度有关的部分，$R_0$ 是与 $D_T$ 有关的部分，$R_1$ 是与 $D_T$、$D_R$ 有关的部分，$R_h$ 是余下的一部分，即

$$R(qL)=R_0(qL)+R_1(qL)+R_h(qL),$$

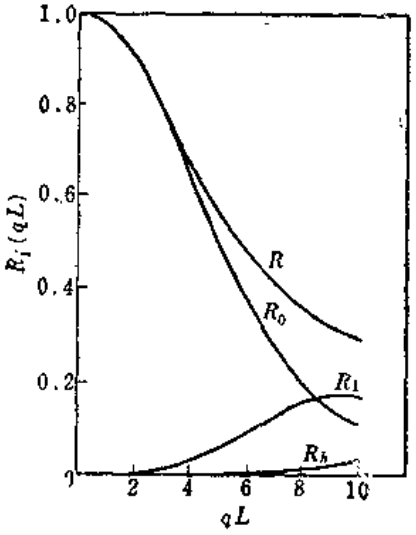



图 9-33 Pecora 处理棒状分子的动态光散射曲线

从图中可看出，对于 $qL<3$ 的情况下，$R_1$ 只占总数的 1%，其中主要的是 $R_0$，所以在 $qL<3$ 的情况下，$R_1$ 只能测出平移扩散系数 $D_T$，当 $qL>5$ 时 $R_1$ 已经相当大了，可以从 $R_1$ 中求出 $D_T$ 和 $D_R$，例如烟草花叶病毒是刚性棒状的，可以用准弹性光散射法测出浓度为1毫克/毫升时的转动扩散系数为 $D_R=350\pm20$ 秒$^{-1}$，($L\simeq3000$ 埃，截面直径 $\phi\simeq180$埃)。

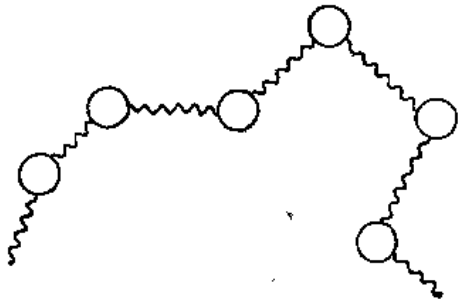


图 9-34 珠子-弹簧模型

以上是讨论高分子或生物大分子作为一个刚性实体，无论是球状的，椭球状的，或棒状的，它们在溶液中只有两种热运动方式：一种是平移扩散运动；另一种是转动扩散运动。可是有些高分子或生物大分子，它是可以弯曲或曲折的，称为柔性线团。如果曲折的尺寸较大，甚至可以与光的波长相比时，那么在准弹性光散射中对于这种曲折运动就会有反映。Pecora 利用珠子-弹簧模型推导出柔性线团的相关函数，今介绍如下：（见图9-34）

有 $n+1$ 个可以产生散射光的珠子，每个珠子都是各向同性的，极化率为 $\alpha$。这些珠子都是用弹簧连结起来的，弹簧的作用是一旦珠子离开了平衡位置，它就可以有一种储存的力把珠子拉回来。每个珠子都浸在溶剂中，珠子布朗运动时受到的摩擦力为 $\zeta$，当然这串珠子除了整体的布朗运动外，还可以有各种各样的分段布朗运动，每种运动方式就有一个松弛时间。假定第 $k$ 种运动方式的松弛时间为 $\tau_k$，Pecora 推导出

$$\tau_k=\frac{\langle l^2\rangle n^2\zeta}{3kT\pi^2k^2} \qquad (k=1,2\cdots\cdots)$$

式中 $l$ 是珠子之间的距离，相当于高分子中链段的长度，$n$ 是链段的数目，也就是模型中弹簧的数目，$\zeta$ 是每个珠子在溶剂中的摩擦系数。如果把松弛时间 $\tau_k$ 用可测定的量 $D$ 和 $R_g$ 来表示

$$D=\frac{kT}{n\zeta}\ ; \qquad R_g^2=\frac{1}{6}nl^2$$

则

$$\tau_k=\frac{2R_g^2}{\pi^2k^2D} \tag{9-45}$$

从式 (9-45) 可看出，高分子的旋转半径 $R_g$ 愈大，则松弛时间 $\tau_k$ 愈长，扩散系数愈大，则 $\tau_k$ 愈短。

由此而计算出光散射输出信号的相关函数为

$$R(q,t)=R_0(x)\exp(-q^2Dt)+R_2(x)\exp\left(-q^2D-\frac{2}{\tau_2}\right)t+\cdots \tag{9-46}$$

这里的 $x\equiv q^2R_g^2$.

$$R_0(x)=\frac{\pi}{x}\exp\left(-\frac{x}{6}\right)\left[\ \mathrm{erf}\sqrt{\frac{x}{2}}\ \right]^2$$

$$\mathrm{erf}\,y=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^y\exp(-Z^2)dZ$$

图 (9-35) 是式 (9-46) 的曲线，从图中可看出，由于链段运动所引起的散射光部分

是很少的，当 $qR_g \geqslant 1.73$ 时，分子内部的链段运动才有一点察觉。$q^2R_g^2=3$ 时 $R-R_0$ 为15%；$q^2R_g^2=7$ 时，$R-R_0$ 为50%；$q^2R_g^2=3$ 时，$R_2$ 是 $R$ 的 11.5%；$q^2R_g^2=7$ 时，$R_2$ 是 $R$ 的24%。这就是说，柔性线团需要足够大才能在动态光散射中影响到散射电场的时间相关函数。Huang 和 Frederick 测定了平均分子量为 $27.3\times10^6$ 的聚苯乙烯在环已烷和丁酮溶液中都得到了 $\tau_1$。

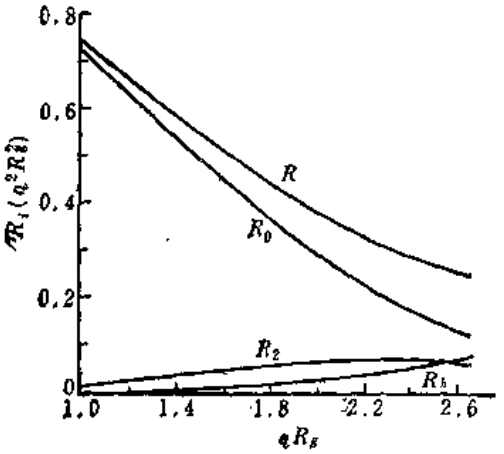


图 9-35 式 (9-46) 的理论曲线

准弹性光散射也可用于研究各种各样的凝胶状物质，其实凝胶在我们每天生活的各个方面都起着重要的作用，它是浸在流体中的一种高分子交联网络。例如人体中大多数结缔组织都是处于凝胶状态，眼睛的玻璃体就是一种凝胶，它处在“透镜”与视网膜之间的空间内。骨骼连接处起润滑作用的液体也是一种凝胶。在这些情况下流体是一种可以输送激素、氧、蛋白质的介质，使生物可以新陈代谢、呼吸得到滋养，而高分子交联网是一种骨架、它可以阻止流体流失。我们平时吃的甜食啫喱，其中只有 3% 体积是明胶，它是一种高分子交联网，而其余的体积都是具有甜味和香味的水溶液。化学交联的聚苯乙烯凝胶，聚丙烯酰胺、聚苯乙烯浓溶液、有氢键交联的聚醣以及生物样品中由氢键等生成的稳定的纤维蛋白凝胶，子宫颈的肌肉、肌动蛋白和其他有收缩力的蛋白质组成的交联物等，在这些凝胶中高分子的含量也是很低的，例如纤维蛋白和琼脂醣的凝胶中高分子含量只有$10^{-3}$克/毫升，即使聚丙烯酰胺的凝胶高分子含量也只有 15%，对于这类物质如果用相应的力学方法来研究分子运动或模量，那么试样会遭到损坏，而准弹性光散射法对试样没有损坏作用，还可以探测试样的局部区域内的情况。准弹性光散射可测定交联网络的压缩模量 K、剪切模量 $\mu$ 和纵向拉伸模量 $E$（$E=k+\frac{4}{3}\mu$），还可以测定交联网络与周围溶剂之间的摩擦所引起的能量损耗、凝胶结构内部重排所引起的能量损耗以及与这些损耗有关的参数。

下面简单介绍一下交联网络由于热运动引起的瑞利散射，Tanaka 等人提出的理论认为：假定有一种凝胶，在与光的波长可比拟的范围内是光学均匀的，而且样品在辐照的范围内没有宏观的杂质和缺陷，那么用准弹性光散射法测得的信号是反映了试样局部密度的涨落，这种密度的涨落是由于热运动引起的。同时还受到周围溶剂的相互摩擦而使热运动受到一定的阻尼，因此网络的热运动可用微小体积元的位移向量 $u(r,t)$ 来表示。它指出物体内某一点位置在形变前后的差别，是衡量物体的体积和形状变化的物理量，因此网络的密度涨落 $\rho(r,t)$ 是与位移向量 $u(r,t)$ 有关，也就是说散射电场的自相关函数是与网络各点的位移向量自相关函数有关，由此得出偏振的散射电场自相关函数为

$$E^*(q,0)E(q,t)=\frac{I_0}{c}\left(\frac{w_0}{c}\right)^4\frac{\sin^2\theta}{4\pi R^2}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2\rho^2\frac{LkT}{\left(K+\frac{4}{3}\mu\right)}\exp\left[\frac{\left(K+\frac{4}{3}\mu\right)q^2t}{f}\right] \quad (9\text{-}47)$$

这里的 $q=\frac{4\pi n}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}$，$I_0$ 是入射光强，$\theta$ 是散射角，$c$ 是光速，$c/\omega_0$ 是入射光的波长，$R$ 是试样与检测器之间的距离，$L$ 是样品照射区的长度，$f$ 是摩擦系数，$e$ 是介电张量的对角线项，用测定试样的折光率方法很容易求得 $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T$。图 9-36 和图 9-37 是聚丙烯酰胺的偏振散射光自相关函数，它随时间呈单指数衰减，而且衰减速度 $\Gamma$ 是比例于 $q^2$ 的。假如式(9-47)的指数方程中前面几项都能测出的话，那么可以分别估算出弹性模量 $E$ 和摩擦系数 $f$，Tanaka 用准弹性光散射法与静态光散射法结合而测得的，但方法很烦，因为影响散射强度有许多因素，每个因素的影响都要单独测量。

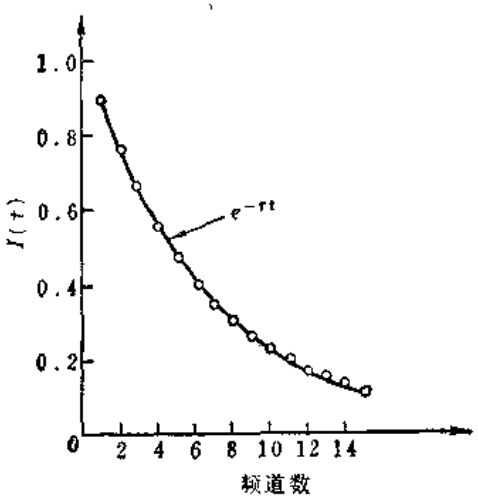



图 9-36　2.5%克/毫升聚丙烯酰胺凝胶的散射电场自相关函数

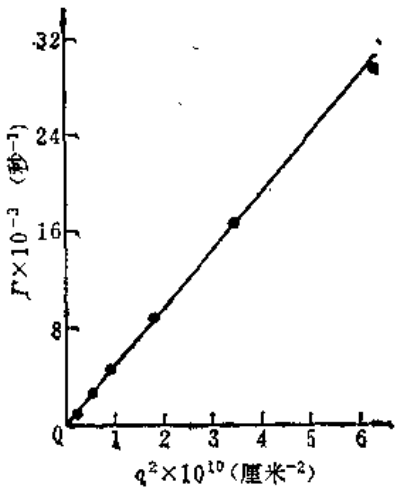



图 9-37　$\Gamma=q^2\left(K+\frac{4}{3}\mu\right)/f$ 随散射角 $\theta$ 的变化

事实上凝胶常常含有某种尘埃或其他杂质，网络也会有缺陷，这些杂质和缺陷都可作为外差法的局部振荡源。Hecht 和 Geissler 把自相关函数表示为

$$R(t)=\frac{CI_0(N\Delta\tau)}{\left[k+\frac{4}{3}\mu\right]}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2\rho^2\exp\left\{-\frac{\left[k+\frac{4}{3}\mu\right]q^2t}{f}\right\}\qquad(9\text{-}48)$$

式中 $N$ 是外差参考源产生的光脉冲总数，$\Delta\tau$ 是相关器的采样时间，式 (9-48) 中的几何形状项 $R$、$L$、$\theta$ 等都归结在常数 $C$ 中了，常数 $C$ 也包括检测器的量子效率、相关器的采样时间与计时时间之比等等各种与仪器有关的参数。常数 $C$ 可用已知的聚苯乙烯浓溶液来标定。因为聚苯乙烯浓溶液的模量 $E=K+\frac{4}{3}\mu$ 可从其他的来源得到。用这种方法得到的各种聚丙烯酰胺的数据示于上图 (9-37) 中，衰减速率也是与 $q^2$ 成比例的。

在图 (9-38) 中给出弹性模量 $E$ 与高聚物浓度的关系，它取决于温度和溶剂的性质。如果试样是在水中聚合而且温度较高，则 $E\sim C^{2.35}$，这与 de Gennes 指出的在良溶剂中溶剂与高分子很类似，即高分子-溶剂的相互作用等于溶剂-溶剂的相互作用、等于高分子_高分子相互作用，$E\sim C^{2.25}$，这一观点很接近。如果以水和甲醇的混合物作为溶剂时 $E\sim C^3$，这是属于 Daoud 和 Janninck 指出的不良溶剂，在不良溶剂中高分子链趋于分离和紧缩，实际结果与理论很相符，证实了原先 Tanaka 提出的物理模型是正确的。

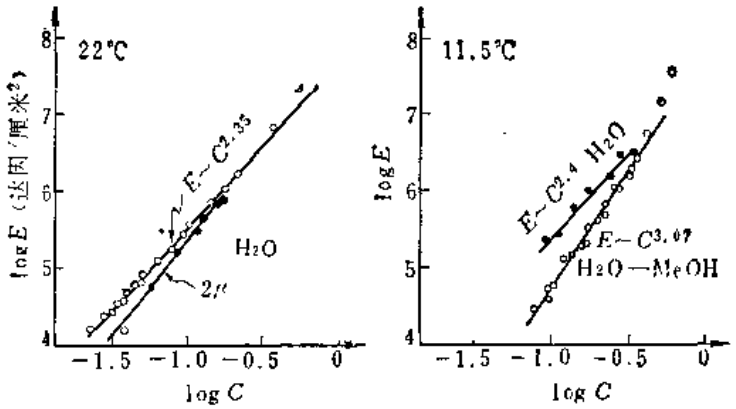



图 9-38　用光散射法测得聚丙烯酰胺在溶液中的模量 $E$ 与溶液浓度 $C$ 的关系

此方法的另一用途可测定凝胶中的相转变，可详见有关文献[156]。

另外还可以用 90° 散射来追踪高分子的缔合和解离反应的动力学，因为 90° 的散射强度的变化反映了反应物的重均分子量的变化。

### 9.1.5　核磁共振法

核磁共振是利用具有核磁矩的原子核作为磁探针来探测分子内部局部磁场的情况，而这一局部磁场的大小以及随着各种因素的变化正反映了分子的内部结构，以及各个分子之间的排列情况，所以核磁共振是研究分子内部结构及环境对分子结构影响的有力工具。

要使分子产生核磁共振必需具备三个条件：

1．原子核具有磁性。凡是原子核的自旋量子数 $I>0$ 的原子核都具有核磁矩。

表 9-9　原子核的自旋量子数 I

| 原子核 | 自旋量子数I | 原子核 | 自旋量子数I | 原子核 | 自旋量子数I | 原子核 | 自旋量子数I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{1}H$ | 1/2 | $^{13}C$ | 1/2 | $^{17}O$ | 5/2 | $^{37}Cl$ | 3/2 |
| $^{2}H$ | 1 | $^{14}N$ | 1 | $^{19}F$ | 1/2 | $^{79}Br$ | 3/2 |
| $^{11}B$ | 3/2 | $^{15}N$ | 1/2 | $^{31}P$ | 1/2 | $^{81}Br$ | 3/2 |
| $^{12}C$ | 0 | $^{16}O$ | 0 | $^{35}Cl$ | 3/2 | $^{127}I$ | 5/2 |

2．需要有一个外加的均匀磁场，磁场强度为 $H_0$。自旋量子数 $I>0$ 的磁性原子核在外磁场的作用下按不同方向取向，而产生能级的分裂。由量子力学原理知道，磁性原子核的磁矩可能取向的方向是由磁量子数 $m$ 决定，$m$ 的数值可为 $I, I-1, I-2, \cdots -(I-2), -(I-1), -I$。即 $m$ 有 $(2I+1)$ 个数值，也就是磁矩在外磁场作用下可以有 $2I+1$ 个取向，将能量分裂成 $2I+1$ 个能层，图 9-39 就是 $I=3/2$ 的情况。

每一能层与零磁场的能层之间的能量差为

$$E=m\mu H_0/I$$

取向的磁核要在各能层之间发生跃迁，必须符合 $\Delta m=\pm 1$ 的选择法则。

3．要有一个垂直于 $\boldsymbol{H}_0$ 的交变电磁场 $\boldsymbol{H}_1$。外界有一交变电磁场，它的频率为 $\nu_0$，当

$$h\nu_0=\mu H_0/I$$

时，磁核就从外界的交变电磁场中吸收 $h\nu_0$ 的能量，使磁核在相邻两能层之间发生跃迁，

也就是产生了核磁共振吸收。式中 $h$ 为 plank 常数，$h=6.6262\times10^{-34}$ 焦尔·秒，$\mu$ 是原子核的磁矩。

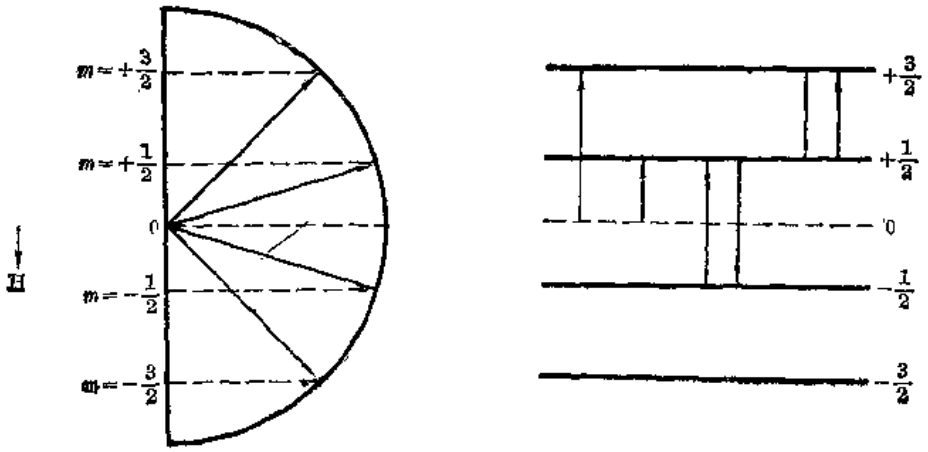



图 9-39　能级分裂示意图

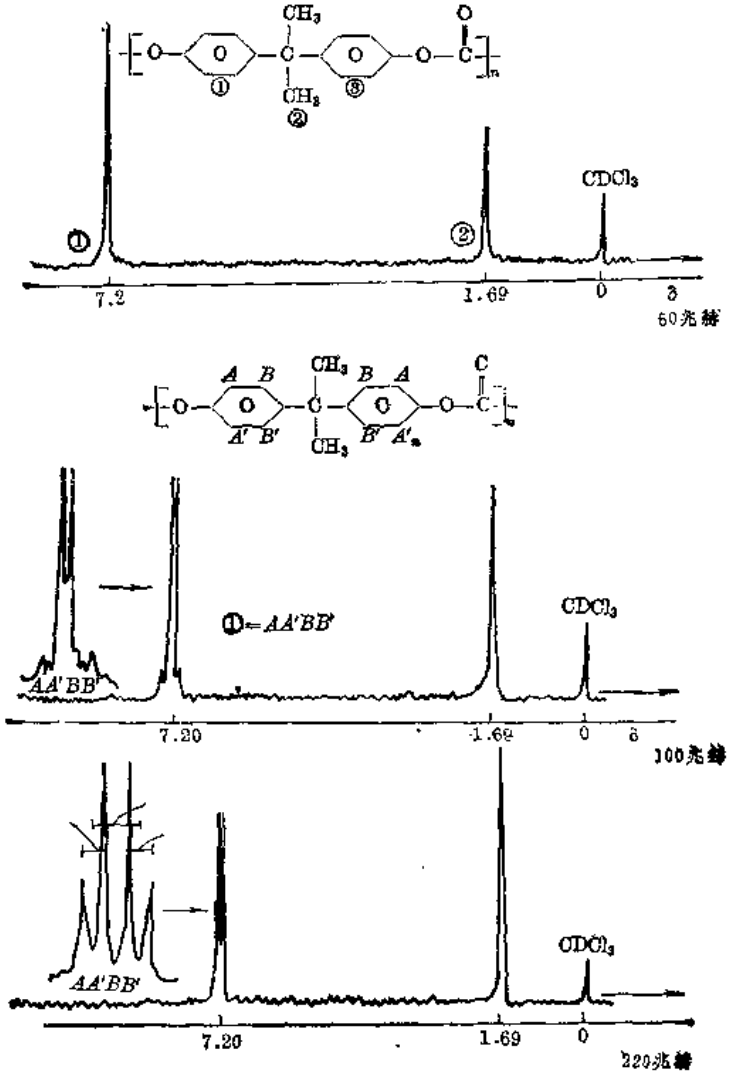



图 9-40　聚碳酸酯在氘化氯仿溶液中的高分辨 NMR 谱

若外加磁场强度 $H_0=14100$ 高斯，则质子 $^1H$ 的共振频率 $\nu_0=60$ 兆赫，若 $H_0=23400$ 高斯，则 $\nu_0=100$ 兆赫，这是目前在核磁共振中应用最广的磁场强度。如果再提高外加磁场的强度，可以进一步提高仪器的分辨率，现在已有用超导磁场的仪器，它的强度可达 52000 高斯，相应的 $\nu_0=220$ 兆赫。

图 9-40 表示外磁场强度增加后，相应的频率也增加，提高了仪器的分辨力，反映出聚碳酸酯的苯环上四个氢所处的环境不同而得到四个峰。

核磁共振实验装置如图 9-41 所示，将试样放在小试管内，试管放在一个传感线圈中，传感线圈的轴垂直于外磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 和射频场 $\boldsymbol{H}_1$，$\boldsymbol{H}_0$ 的强度可以调节，射频磁场可由射频发生器产生某一频率（例如 60 兆赫）的电磁波通过样品管外的射频输入线圈，作用于试样。由传感线圈接受的信号经射频放大器，检波器、低频放大器后，可在示波器中观察，或由记录仪记录。在实验时可以固定射频磁场的频率 $\nu_0$ 以改变外磁场强度 $\boldsymbol{H}_0$，或固定外磁场强度 $\boldsymbol{H}_0$ 而改变射频磁场的频率 $\nu_0$ 都可满足共振吸收的条件，而得到共振吸收谱图。

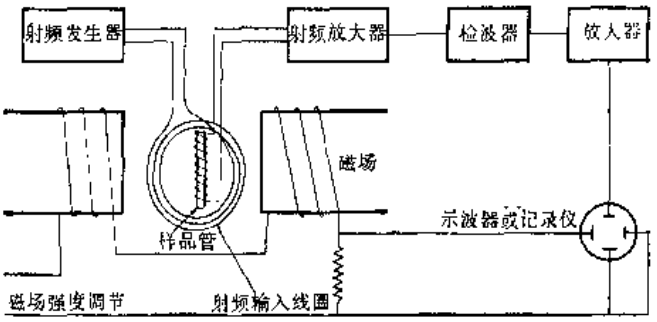



图 9-41　核磁共振仪方框图

### 9.1.5.1　化学位移和核磁共振吸收谱

原子核的磁矩与外磁场的相互作用受到核外电子抗磁屏蔽的影响，因而使共振频率与裸核的共振频率不同。显然，同一分子中相同原子如果其化学结合状态不同，则共振频率就不一样，常称它们为不等同的原子，例如 $CH_3CH_2OH$ 中有三种不等同的氢原子。原子或质子置于外磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 中，其运动电子产生附加磁场 $H_{反}=-\sigma H_0$，其方向与 $\boldsymbol{H}_0$ 相反，因此作用在原子核的磁场强度为 $H=H_0(1-\sigma)$，其中 $\sigma$ 称为屏蔽常数，结果使原子核的能层间差值减少。共振吸收发生在较低的频率，例如 $C_2H_5OH$ 中三种不等同的氢原子就有三个共振吸收峰，峰面积之比为 3:2:1，符合各基团中所含质子数之比，在共振谱线间产生的这种相对位移称为化学位移，研究高分子链的近程结构就是利用这一点。

化学位移的表示方法有多种，化学位移是由于电子和外磁场相互作用所引起的，因此与外磁场的大小有关，常用相对单位 $\delta$(ppm) 来表示，当固定射频场频率 $\nu_0$ 而改变外磁场强度时

$$\delta=(H_{标准}-H_{试样})/H_{标准}\times10^6(\text{ppm})$$

当固定外磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 而改变射频场频率时

$$\delta=(\nu_{试样}-\nu_{标准})/\nu_{标准}\times10^6(\text{ppm})$$

对于质子的磁共振，通常选用的参比标准有水、氯仿、苯、环已烷和四甲基硅烷等。近来很多工作都倾向于用 $\tau$ 表示化学位移，以四甲基硅烷作为内标，其 $\tau$ 值定为 10.00，则未知样品的 $\tau=10.00-\delta$。

核磁共振的研究已积累了一系列基团的化学位移数据（表 9-10），因此可利用化学位移鉴定化合物中有哪几种含氢原子的基团，正如利用红外光谱中的特征频率鉴定分子中

各种基团一样。

表9-10 一些基团的核磁共振化学位移数据

| 化合物中含氢原子的基团 | τ 值 | 化合物中含氢原子的基团 | τ 值 |
|---|---|---|---|
| $Si(CH_3)_4$ | 10 | OH(酚) | 0—6 |
| $C-CH_2-C$ | 7.8—9.8 | C=CH | 3.0—5.5 |
| $CH_3-C$ | 80—9.2 |  | 2.8—4.3 |
| $NH_2$(烷胺) | 8.0—9.0 | | |
| S—H(硫醇) | 8.0—8.8 | $NH_2$(酰胺) | 3.5—4.0 |
| O—H(醇) | 6.5—8.5 |  | 2.5—4.0 |
| $CH_3-S$ | 7.3—8.5 | | |
| $CH_3-C=$ | 7.5—8.5 |  | 1—3.7 |
| C≡CH | 7.0—8.5 | | |
| $CH_3-C=O$ | 7.3—8.0 |  | 2.2—3.5 |
| $CH_3-N$ | 7—8.5 | | |
| $CH_3$— | 7.5—8.0 |  | 1.5—3.0 |
| $C-CH_2-X$ | 6.5—6.7 | | |
| $NH_2$(芳胺) | 6—6.8 | RN=CH | 1.8—2.5 |
| $CH_3-O$ | 5.8—6.8 | CHO | −0.5—2.0 |
| $CH_3-N$(环) | 6.3 | COOH | −3.3—0.3 |

9.1.5.2 核磁共振在高分子链结构研究中的应用

1. 结构单元连接方式的研究

以 $CFCl_3$ 为内标，在室温下测定了聚偏氟乙烯的二甲基乙酰胺溶液的 $F^{19}$ 核磁共振谱如图9-42所示，图中有四个吸收峰，分别属于下面结构式中的 A，B，C，D

$$\underset{A}{-CH_2-CF_2-}\underset{A}{CH_2-CF_2-}CH_2-\underset{C}{CF_2}-\underset{D}{CF_2}-CH_2-CH_2-\underset{B}{CF_2}-\underset{A}{CH_2}-CF_2-\underset{A}{CH_2}-CF_2-$$

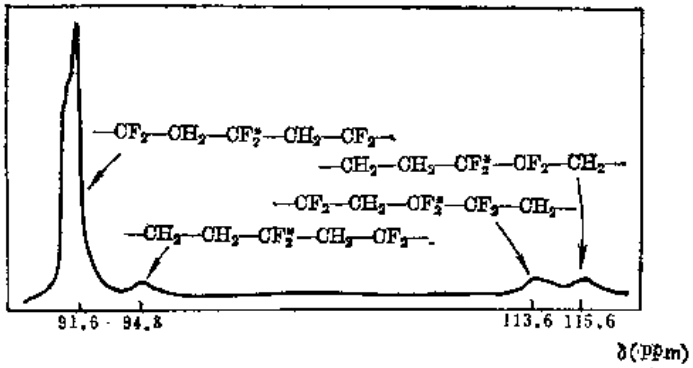


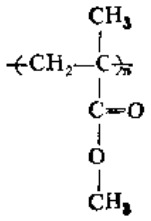

图 9-42 聚偏氟乙烯的二甲基乙酰胺溶液的 $F^{19}$ 核磁共振谱

$\nu_0$ = 56.4兆赫；温度：室温；内标：$CFCl_3$；$\delta = \frac{H_{试样} - H_{CFCl_3}}{H_{CFCl_3}}$

从吸收峰的强度比可以判定在聚偏氟乙烯的分子中含有 5—6% 的头-头接的链节。

2. 空间立构的研究

聚甲基丙烯酸甲酯中有三种不同的氢原子，它们处在亚甲基，α-甲基和酯基中以四甲基硅烷为参比标准，测定了聚甲基丙烯酸甲酯-氯仿溶液的高分辨核磁共振谱，发现用不同制备方法所得的高聚物其α-甲基都有三个吸收峰，而其强度则随制备方法而异，间同



立构的在 9.09τ 处有吸收峰，全同立构的在 8.78τ 处有吸收峰。无规立构的在 8.95τ 处有吸收峰，根据吸收峰高度可估计不同聚合方法制备的聚甲基丙烯酸甲酯中各种构型的大致比例（见表 9-11）。

**表 9-11　不同制备方法的 PMMA 中三种构型的含量**

| PMMA 聚合方法 | 全同 | 无规 | 间同（%） |
|---|---|---|---|
| 100℃ 用过氧化苯甲酰引发本体聚合 | 8.9 | 37.5 | 53.9 |
| 0℃ 光引发本体聚合 | 7.5 | 30.0 | 62.5 |
| —62℃ 丁基锂作催化剂在甲苯溶液中聚合 | 63 | 19 | 18 |
| —70℃ 萘钠作催化剂在乙二醇二甲醚中聚合 | 10 | | 90 |

3. 双烯类高聚物异构体的研究

测定聚异戊二烯的 $CCl_4$ 溶液或 $CS_2$ 溶液的 NMR，其中 $-CH_3$ 的化学位移，反式 1,4 为 8.40τ，顺式 1,4 为 8.33τ，其中 3,4 加成的含量可由 $CH_2=C<$ 质子的化学位移 5.33τ 与 $>C=C<H$ 质子的化学位移 4.92τ 和它们的吸收峰的强度比来估计。

## 第二节　研究高分子聚集态结构与形态的方法

研究高分子聚集态结构与形态的方法很多，由于本书篇幅的限制，我们只能选择几种常用的方法作一简要的介绍。

### 9.2.1. 电子显微镜法研究高分子的聚集态结构

电子显微镜的主要特点是具有很高的放大倍数和分辨能力，可以观察到在普通光学显微镜下所看不见的微小东西。因此电子显微镜是现代用以探索微观物质世界的强有力的工具，已在许多科学技术研究部门被广泛地应用。

高聚物是一个极其复杂的体系，其结构的研究也是一个相当困难的课题，所以有关高聚物结构的概念，尚存在着许多不同观点的争论。而电子显微镜法在高聚物结构概念的发展和完善过程中提供了直接可靠的实验证据，因此它与 X 射线法一样，是研究高聚物结构的一种重要方法。

任何一种显微镜的基本性能指标是它的分辨能力，所谓分辨能力就是显微镜所能分清邻近两个小质点的最小距离。目前，电子显微镜所能达到的分辨能力为 1—2 埃，比光学显微镜的分辨能力高几百倍。

#### 9.2.1.1 电子显微镜的构造原理

电子显微镜的构造是相当复杂的，包括高稳定度的高压电源、高真空系统和显微镜筒

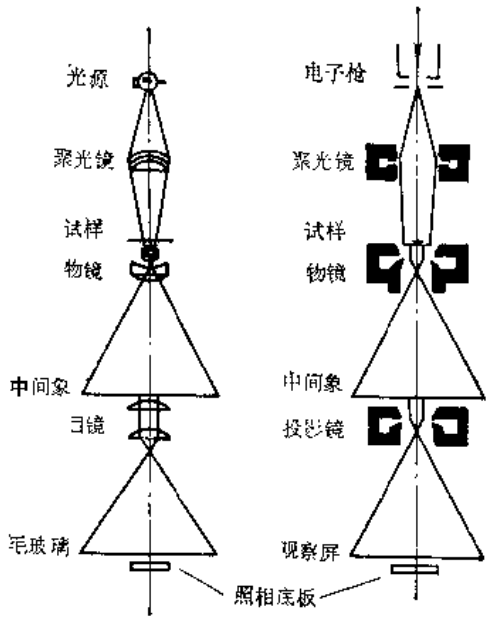



图 9-43 电子显微镜与光学显微镜构造和成象原理比较图

等几个组成部分。显微镜筒是成像的主要部分，它的结构大致上与光学显微镜相类似，如图9-43所示，包括电子枪（相当于光学显微中的光源）、聚焦透镜、接物透镜、投影透镜和用来观察物的荧光屏，所不同的是电子显微镜的光源是一股高速的电子流和电子显微镜的透镜是一个磁场。

大家知道，在光学显微镜中光线通过物体时，由于物体各部分厚薄疏密程度的不同，对光的吸收程度有差别，因此形成了轮廓清楚的物像。然而电子显微镜中物像的形成并不是由于物体对电子的吸收效应所产生的，而是由于物体内部结构对电子发生散射作用的结果。物体各部分厚薄疏密程度的不同，对电子散射的能力也各不相同，物体厚度和密度愈大，则对电子的散射能力愈强，即电子被散射的角度愈大。因此电子细束通过物体时，则以不同的角度被散射开，然后通过接物透镜重新会聚成像，所形成的初像再经投影透镜放大，最后电子打在荧光屏上，而现出明亮清晰的物像，可以直接观察或摄影记录。

显微镜的分辨能力由下式决定

$$d=\lambda/2n\sin\theta$$

式中 $d$ 是显微镜能分辨的邻近两个小点的最小距离，$\lambda$ 是光源的波长，$n$ 是透镜周围介质的折射率，$\theta$ 是透镜对成像点张角的一半。可以看出，显微镜的分辨能力 $d$ 与光源波长成正比，即光源的波长愈短，显微镜的分辨能力愈高。可见光的波长为 7900—3800 埃。普通光学显微镜的分辨能力为 100 毫微米到 10 微米；紫外线的波长为 3800—100 埃，紫外线显微镜的分辨能力为 100 微毫以下。电子显微镜以电子束为光源，其波长比可见光短得多，所以电子显微镜的分辨能力比普通光学显微镜高得多。电子的波长与加速电压高低有关，加速电压愈高，电子的速度愈大，波长愈短。例如用 10 万伏的加速电压，可得到波长为 0.037埃的电子束，如果用大张角的磁透镜，则理论上分辨能力可能达到0.05埃，但是，由于电子束的单色性不够理想，加上磁透镜的聚焦误差，限制了电子显微镜分辨能力的提高，实际上，目前电子显微镜的分辨能力仅达 1—2 埃。

#### 9.2.1.2 电子显微镜的实验方法

在电子显微镜的研究中，样品的制备是一个极其重要的环节，它关系到实验的成败。由于电子的穿透能力较弱，大约只有 X 射线穿透能力的万分之一，即电子只能穿透几百到一千埃厚度的薄膜，因此一般物体都不能直接进行观察，而必须经过一定的手续，制备专用的样品。

样品的制备方法一般有两类：一类是直接法，另一类是间接法。凡是电子束可以透过的薄膜或薄片样品，都可以直接放入电子显微镜进行观察。为了获得这样的薄膜或薄片样

品，可以采取稀溶液挥发成膜的办法，也可以使用专用的超薄切片机，直接由固体高聚物材料上切取，前者适用于观察分子的大小和形态，薄膜的结构，以及培养得到的单晶等，后者适用于研究固体高聚物的内部结构。对于许多电子不能透过的大块高聚物样品，为了研究其表面结构，则必须采用样品复型的方法，制备可供观察的间接样品。方法是在原样品的表面上蒸发一层很薄的碳膜，然后将原样品高聚物溶解掉，留下一层与原样品的表面结构一样的复型薄膜，即可用于电子显微镜观察。对于不易溶解的试样，则须进行两次复型。

由直接法或间接法所制得的样品，虽然已可进行电子显微镜的观察，但所得的物像尚不够清晰，还必须设法增加物像的反差。对于那些表面凹凸不平的样品，一般可作金属定向蒸发处理，来提高物像的反差，即在样品上，以较小的角度定向蒸发一层重金属原子，使凹凸不平的表面上落下数量不等的重金属原子，由于重金属原子对电子具有极强的散射能力，因此落有重金属原子的部分在物象中出现阴影，增加物像的明暗对比（图 9-44）。同时，从阴影区域的大小可以确定样品凸起部分的高度 $h$

$$h = l \tan \theta$$

式中 $l$ 是阴影的长度，$\theta$ 是金属原子喷射的角度。在多相体系高聚物的结构研究中，则时常采用“着色”技术，使照片上样品的某些部分颜色加深，以便与样品的其他部分区别开来。例如对高抗冲聚苯乙烯和 ABS 等一类橡胶改性塑料，为了弄清楚其相结构与性质之间的关系，通常用四氧化锇处理样品，由于 $OsO_4$ 能与橡胶中残留的不饱和双键反应，结果使样品的橡胶相部分“着色”，电子显微镜照片上，橡胶相变成黑色，而塑料相则仍为白色，呈现清晰的相结构的图像。

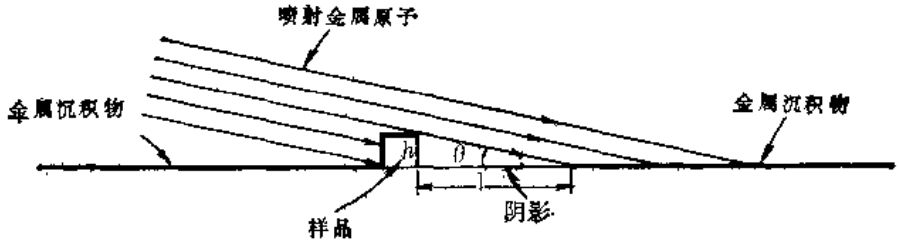



图 9-44　样品作金属定向蒸发处理示意图

#### 9.2.1.3　在高聚物研究中的某些应用

1. 对结晶高聚物形态结构的研究

用电子显微镜已经观察到一系列结晶高聚物的单晶体(见第 2.2.1 节)，它们都具有规则的几何外形。尽管各种单晶体的外形各不相同，甚至同一种结晶高聚物在不同的结晶条件(温度，溶液浓度，溶剂性质……等)下，也可以形成不同形态结构的单晶体，例如聚乙烯在二甲苯溶液中形成菱形薄片状单晶体，而在辛烷溶液中则形成六角形的单晶体，但是各种单晶体的晶片厚度却大致相等，都在 100 埃左右。配合电子衍射的研究确定了在单晶中分子链是取垂直于晶片平面的方向平行排列的，但是分子链的长度通常要比晶片厚度大几十到几百倍，从而导致了关于结晶高聚物聚集态结构的折叠链结构概念。

此外，用电子显微镜还观察到几种特殊的高聚物结晶形态，包括在高压下形成的伸直链结构（见图 2-12）、在剪切力场下形成的纤维状晶体（见图 2-13）和纤维状晶与片晶的复合体——串晶（见图 2-14）等。

在通常情况下，结晶高聚物往往生成比单晶体的结构形式更为复杂的“球晶”。用电子显微镜已经观察到球晶的精细结构，发现它是由许多扭曲成螺旋状的微小晶带所组成的（见图 2-11）。并已确定，在晶带中分子链是垂直于球晶的径向方向而平行排列的。

尽管对于高聚物的晶态结构细节尚有争论，电子显微镜必竟已为晶态高聚物的结构研究提供了大量可靠的直接证据，而在对于高聚物晶态结构的进一步研究中，它无疑地仍是不可缺少的工具，必将发挥巨大的作用。

2．对非晶态高聚物形态结构的研究

电子显微镜除了可研究晶态结构外，也用于非晶态高聚物结构的研究。例如，用电子显微镜观察聚碳酸酯的溶液浇铸薄膜，发现薄膜上存在几十到几百埃大小的球粒结构，而且随着退火温度的提高和退火时间的延长，球粒的尺寸明显地增大（见图 2-27），这类结果导致了关于非晶高聚物聚集态结构的局部有序概念。虽然对上述实验结果的可靠性尚有争论，但是进一步研究终将对弄清楚非晶高聚物的聚集态结构提供更多、更可靠的证据。

3．测定高聚物的分子量和分子量分布

由于电子显微镜具有很高的放大倍率和分辨能力，所以它能够直接观察到高聚物单个链状分子的大小，从而可以确定高聚物的分子量大小和分子量分布。它测定分子量的上限可以大于 $10^6$，但所能测定分子量下限，则受到电子显微镜分辨能力的限制。测定时将高聚物配制成 0.01—0.001% 的稀溶液，这样可以避免分子间的相互作用，使每个高聚物分子能完全分离开来形成单个自由的分子，同时也免除了当溶剂蒸发时分子再行聚集的可能性。这种溶液经喷雾制成样品，便可在电子显微镜下直接量出每个分子链球的直径 $r_i$，然后对所有分子的粒数 $\Sigma n_i$ 进行平均，求出高分子的平均体积 $\overline{V}$

$$\overline{V}=\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\Sigma r_i n_i}{\Sigma n_i}\right)^3$$

再根据高聚物材料的密度 $\rho$ 求出平均分子量

$$\overline{M}_n=\frac{4}{3}\pi\rho N_A\left(\frac{\Sigma r_i n_i}{\Sigma n_i}\right)^3$$

式中 $N_A$ 是 Avogadro 常数。电子显微镜法所测定的分子量是按照分子数分布函数的统计平均，所以其分子量值应为数均分子量。

测定分子量分布时，需从电镜照片中量出每个分子链球的大小，以及在不同大小范围内分子链球的数目（见表 9-12），由此可以求得以分子链球数为函数的分子量分布图。

**表 9-12　用电子显微镜观察高分子颗粒大小的分布**

| 分子链球的直径埃 | 分链子球数目 | 分子链球的直径埃 | 分子链球数目 |
|---|---|---|---|
| 50—100 | 20 | 250—300 | 180 |
| 100—150 | 325 | 300—350 | 85 |
| 150—200 | 385 | 350—400 | 80 |
| 200—250 | 220 | 400—450 | 20 |

可惜由于仪器价格昂贵，方法不够简便，用电子显微镜测定高聚物的分子量及分子量

分布，缺乏实际应用价值。

4. 研究两相体系高聚物的结构形态和增韧机理

以高抗冲聚苯乙烯为例。图 9-45 是运用超薄切片和着色技术制备的高抗冲聚苯乙烯样品的电子显微镜照片，从照片上可以看到，橡胶相（深色部分）成颗粒状分散在连续的聚苯乙烯塑料相中，而在橡胶粒子的内部，还包藏着相当多的聚苯乙烯，由于这种包藏结构，提高了橡胶相的模量，也增加了橡胶相的实际体积分数。

橡胶相的引入，大幅度提高了聚苯乙烯的抗冲强度，搞清这种两相体系材料的增韧机理有着很大的理论和实际意义，在这方面的研究中，电子显微镜仍是不可缺少的工具。图(9-46)是拉伸条件下，高抗冲聚苯乙烯内部裂纹发展情况的电子显微镜照片，照片表明，分散的橡胶颗粒在应力作用下引发了大量的裂纹，大量裂纹的形成和发展过程中可以吸收大量的能量，因此可以相信，它是造成这种材料高韧性的主要原因。

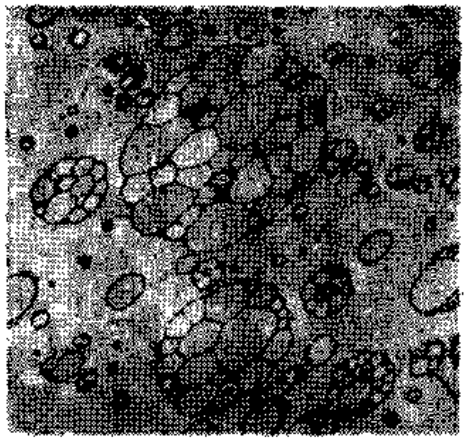


图 9-45 高抗冲聚苯乙烯的电子显微镜照片



图 9-46 高抗冲聚苯乙烯裂纹发展的电子显微镜照片。

9.2.1.4 扫描电子显微术(SEM)

扫描电镜是近十几年发展起来的一种电子光学仪器，是详细研究三维表面结构的有力工具。它在许多方面都比透射式电子显微镜优越，如：

(1) 聚焦景深 300 倍于光学仪器，因而粗糙的样品表面，可以构成细致清晰的图像，而且立体感强（见图9-47）。

(2) 分辨率高，表面扫描电镜二次电子像的分辨率已达 100 埃，透射扫描电镜可达5埃。

(3) 放大倍数大，通过电子系统的变换，调节视域和聚焦条件，可使放大倍数从 20 倍调至 10 万倍。

(4) 配置 X 射线接收系统，可直接探测样品表面的成分。

(5) 配有各种性能的样品台，能使样品处于多种环境条件下进行试验观察，如表面形态、力学、磁学、电学性能测定，高低温条件下的相变及形态变化等。

图 9-48 是扫描电镜的结构原理示意图。由灯丝、栅极和阳极构成电子枪，从电子枪发射出来的电子流，经三个电磁透镜聚焦后，变成一股细束。置于末级透镜上部的扫描线圈能使电子束在试样表面做光栅状扫描。试样在电子束作用下，激发出各种信号，信号的强度取决于试样表面的形貌、受激区域的成分和晶体取向。由探测器和高灵敏毫微安计把激发出的电子信号接收下来，经信号放大处理系统，输送到显象管栅极以调制显象管的亮度。由于显像管中的电子束和镜筒中的电子束是同步扫描的，由试样表面任一点所收集到的信号强度与显像管屏上相应点亮度之间是一一对应的，因此试样状态不同，相应的亮度也必不同。可见，由此得到的图像一定是试样状态的反映。放置在试样斜上方的 X 射线接收系统可用来进行微区成分分析。

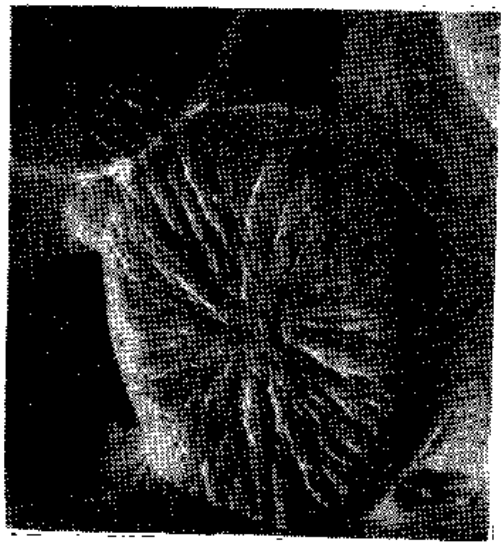


图 9-47　等规聚丙烯球晶的扫描电镜照片

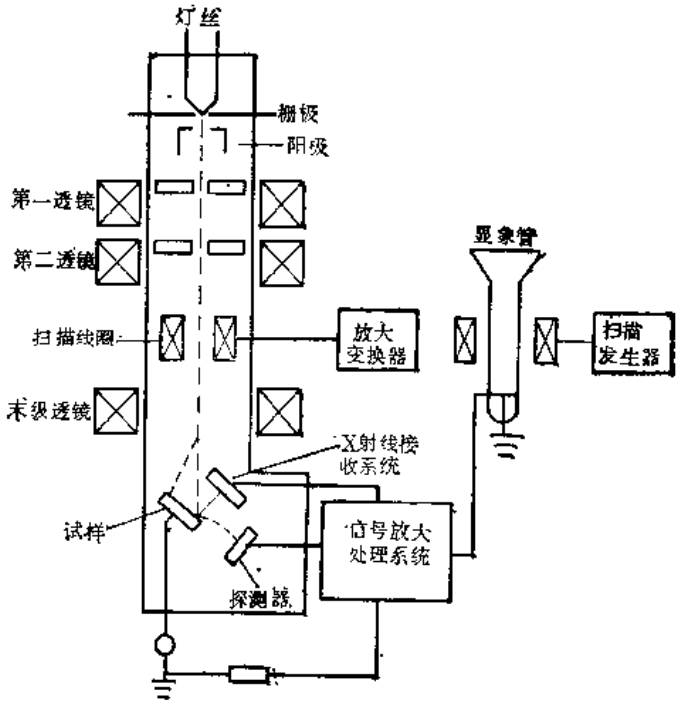



图 9-48　扫描电镜结构原理图

值得强调的是，入射电子束在试样表面上是逐点扫描的，像是逐点记录的，因此试样各点所激发出来的各种信号都可选录出来，并可同时在相邻的几个显像管上或 X-Y 记录仪上显示出来，这给试样综合分析带来极大的方便。图 9-47 是具有自由表面的等规聚丙烯球晶的扫描电镜照片。结晶条件是，含 6% 的石腊油，130℃ 等温结晶 2 小时，液氮淬冷，经电子束蚀刻后，进行 SEM 观察。标尺＝20μ，放大 500 倍。

### 9.2.2 X射线衍射和X光小角散射法

#### 9.2.2.1 X射线研究晶体结构的原理

设有等同周期为 $d$ 的原子面，入射线与原子面间的交角为 $\theta$。从图 9-49 可知，从原子面散射出来的 X 射线产生衍射的条件是相邻的衍射 X 射线间的光程差等于波长的整数倍。即

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

这就是著名的布拉格公式，式中 $n$ 是整数，知道X射线的波长和实验测得交角 $\theta$，就可算出等同周期 $d$。

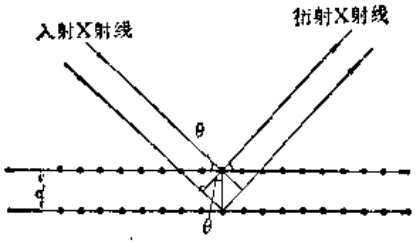



图 9-49 X射线在晶体原子面上的衍射

实际上用单色的X射线，对于不动的单晶，满足上式的条件是不存在的，所以必须采用粉末照相法及单晶转动法。

粉末照相法 当单色的X射线通过粉末晶体时，因为粉末中包含无数任意取向的晶体，所以必然会有一些晶体使它们的晶面间的等同周期 $d$ 和X射线与晶面间的交角 $\theta$ 满

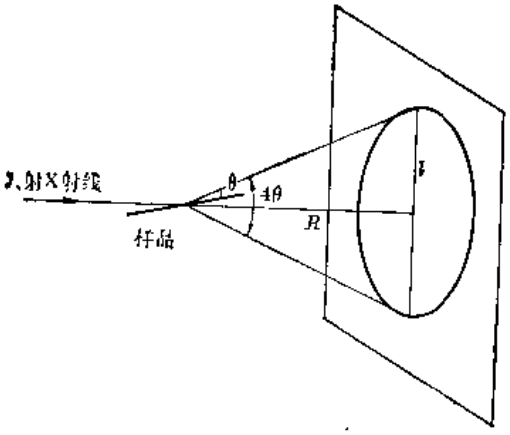



图 9-50 粉末法的X射线衍射示意图

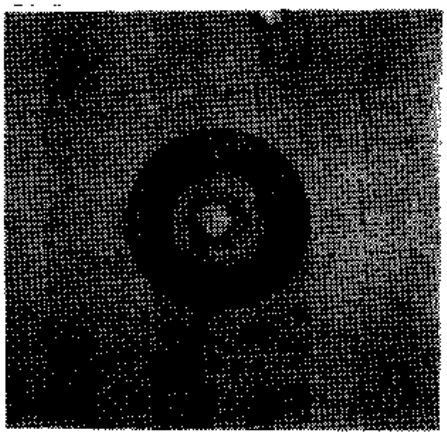


图 9-51 等规聚丙烯粉末 X 射线衍射图

足布拉格公式。这样，从这些反射面就得到了锥形的X射线束，锥形光束的轴就是入射线，它的顶角恰等于 $4\theta$，如图 9-50 所示。满足布拉格公式的晶面可以有很多组，它们或是相应于不同 $n$ 值的（如 $n=1,2,3\cdots$），或是相应于不同的面间距 $d$ 的，这样就得到了很多顶角不等的锥形光束。如果将这些锥形光束摄制下来，就得到了一系列的同心圆或圆弧，如图 9-51 所示。从这样的衍射图上测定入射角 $\theta$ 是很方便的。如样品至照相片的距离 $R$ 已知，从衍射图上测得圆或圆弧的直径为 $l$，则 $\theta$ 可按下式算出

$$\frac{l}{2\pi R}=\frac{4\theta}{360}$$

或

$$\theta=\frac{90l}{2\pi R}$$

也可按下式计算

$$2\theta=\tan^{-1}\frac{l}{2R}$$

单晶旋转法 不动的单晶不能产生衍射图案，但是当晶体以恒速转动时，它们的晶面

是可以满足产生衍射图案的条件的。如果一束窄的 X 射线束垂直地投射到晶体的主晶轴方向的一列原子上，如图 9-52a 所示，而晶体是绕着主晶轴以恒速转动着，并且主晶轴方向的等同周期为 $x$，则这一序列原子所散射的 X 射线满足衍射的条件是

$$x\cos\phi = n\lambda \qquad (n=0,\pm1,\pm2,\cdots)$$

这样，当晶体转动时就产生了如图 9-52b 所示的锥形散射光束。

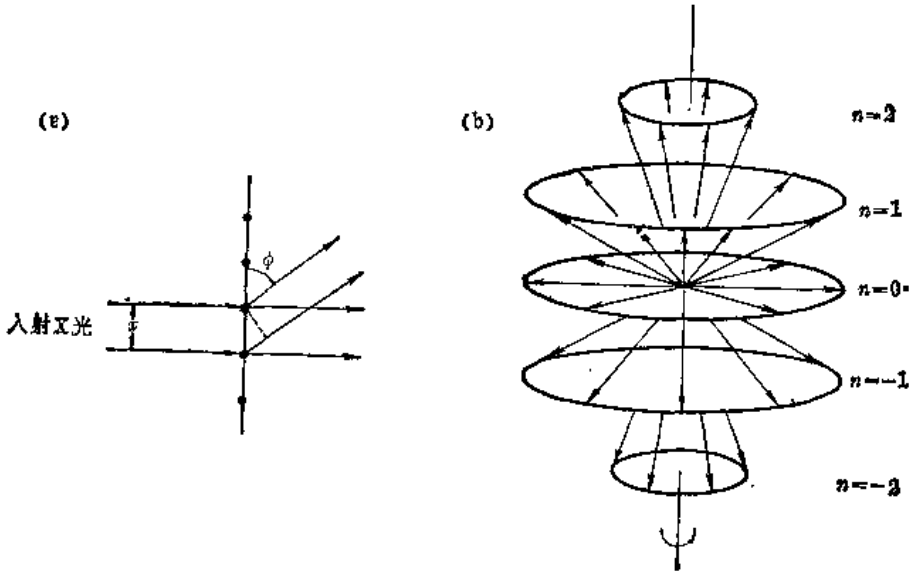



图 9-52　锥形散射示意图

这些位于锥形光束上的衍射线可以用二种方法摄制成衍射图案，一种是将相片卷成圆筒形，样品放在圆筒形相片的中心，X 射线从一侧射入，这样得到的衍射图案是许多平行的层线，层线上分布着许多衍射点，每一层线相当于不同的 $n$ 值，$n=0$ 的层线即入射光束的线称为赤道线。另一种方法是将平整的照相底片放置在垂直于 X 射线入射的方向上，这样得到的是一系列的双曲线，如图 9-53 所示。

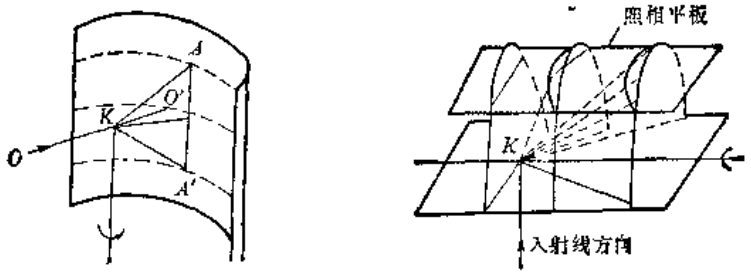



图 9-53　单晶旋转法衍射照片示意图

K为样品，OO′为入射线，AA′为对称层线上的迹点

从照片图上很易测定顺着旋转轴方向的等同周期 $x$。设 $R$ 是样品与照相底片间的距离，$A$ 是 $n$ 次层线与赤道线间的距离则

$$x=n\lambda/\cos\phi \qquad \phi=\tan^{-1}\frac{R}{A}$$

高聚物很难得到足够大的单晶，所以用来作 X 射线研究的都是部分结晶的多晶体，甚至是玻璃态，这样得到的衍射图案是弥散的图，但高聚物的薄膜或纤维经单向拉伸后，可以

使分子链有一定程度的取向，晶粒也有一定程度的取向，可以将晶粒中的原子面分成两类，一类晶面垂直于拉伸轴，另一类晶面平行于拉伸轴，没有一定的方向，因此纤维就满足了单晶旋转的条件，当入射的X射线垂直于拉伸轴的方向投射到纤维的样品时，就产生纤维衍射图，得到的图案与旋转单晶的图案是一样的，沿纤维轴（分子链方向）的等同周期可从衍射图上测定层线间的距离而得到，图9-54是等规聚丙烯经过拉伸后的X射线衍射图。其它晶轴方向的等同周期可以用“试误法”求得，务求能够解释照片上的衍射点。

高聚物晶胞的对称性不高，一般是三斜或单斜晶系。衍射点不多，而且有些还重叠在一起，又与非晶态的弥散图混在一起。因此，晶胞参数不是很易求得的，可以根据已知的键长键角间的关系作出模型，然后按设想的分子模型计算各衍射点的强度，检查是不是与实验符合，从而确定晶体中高分子链上的各个原子的相对排列方式(晶态结构)。

X射线衍射法除了测定晶体结构的晶胞参数外，还可以测定纤维的取向度和结晶性高聚物的结晶度。

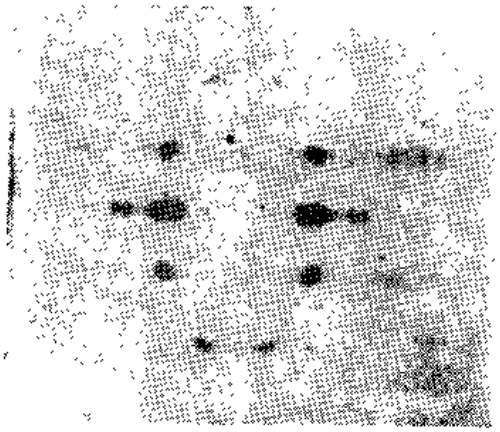


图9-54　取向等规聚丙烯的X射线衍射图

因为结晶高聚物是一种多晶体，当晶粒平面垂直于纤维轴的方向时，在X射线衍射图上得不到反射点，只有当晶粒平面与X射线方向成一定角度时，才能得到反射点。对于晶粒无规取向的高聚物，晶粒平面在各个方向都有，因此它的X射线衍射图是许多封闭的同心圆，像粉末多晶的衍射图那样。对于经过拉伸而取向的结晶高聚物，衍射图上的同心圆退化成为圆弧，图9-55是聚丙烯薄膜拉伸时X射线衍射图的变化。取向度愈高，

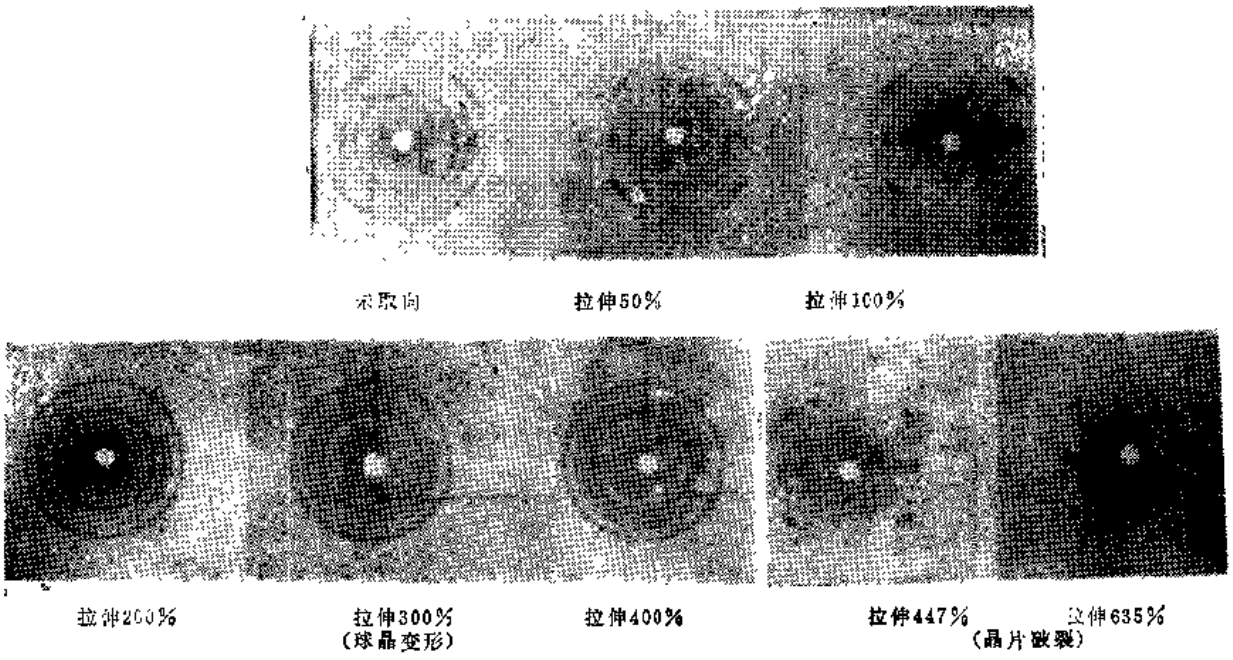



图9-55　等规聚丙烯薄膜的拉伸对X射衍线射图的影响

圆弧愈短。在高度取向的高聚物中，圆弧已缩小成为衍射点。圆弧的强度 $I(\theta)$ 与取向角

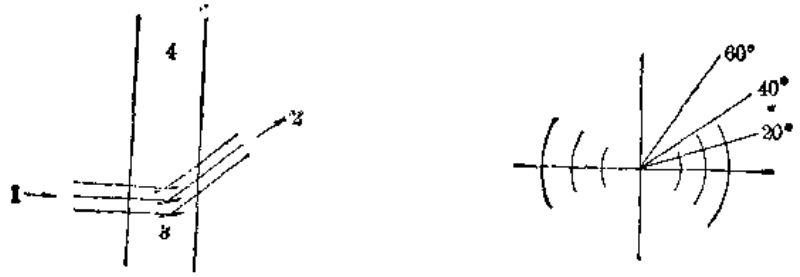



图 9-56　不完全取向的纤维 X 射线衍射示意图

1—入射 X 射线；2—反射 X 射线；3—晶粒的原子面；4—纤维

为 $\theta$ 的晶粒数成正比，如图 9-56 所示。所以实验测定圆弧的强度 $I(\theta)$ 对取向角 $\theta$ 的分布就可以得到晶粒取向的分布。

测定结晶度的原理是利用结晶的和非晶的两种结构对 X 射线衍射的贡献不同，把衍射照片上测得的衍射峰分解为结晶的和非晶的两部分，（见图 9-57）结晶峰面积与总的峰面积之比就是结晶度，如果分解过程是正确的，加上适当的校正可得正确的结果。

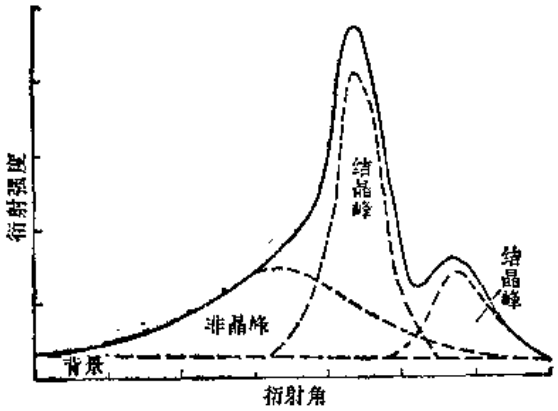



图 9-57　聚乙烯的X射线衍射曲线

### 9.2.2.2　X 光小角散射法(SAXS)[12]

虽然都以 X 光作为光源，但在仪器的构造、测试的原理和应用范围上，与 X 光衍射法有很大的差异。X 光衍射法的衍射角(又称布拉格角) $\theta$ 为 10—30°，而 X 光小角散射法的散射角 $\theta$ 小于 2°，有时前者称为广角法，后者称为小角法。由于测定的 $\theta$ 角较小，就要求入射的 X 光是一束单色准直的平行光。如果入射光是发散的，将会引起对散

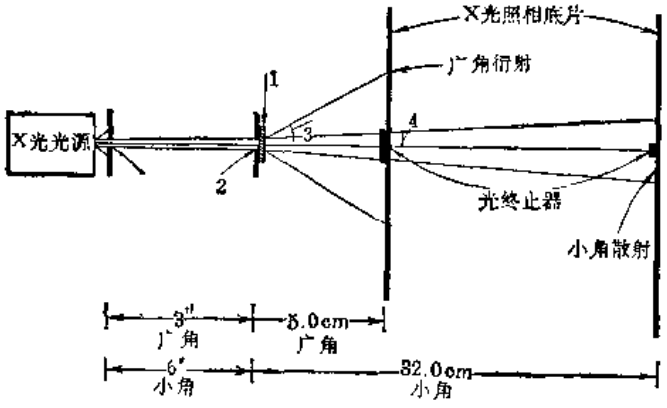



图 9-58　用于高聚物的小角 X 光仪与广角 X 光仪比较示意图

1——聚合物试样的厚度：广角为0.02"小角为0.04"；
2——针孔准直器：$\phi$0.015—0.025"；
3——广角衍射角 $\theta$；
4——小角的散射角 $\theta$

射光的干扰，因此在入射光与试样之间需要装一准直器，一般可用两个针孔作为入射光的准直器。另外，照相底片与试样的距离必需很远，才能使入射光与小角度的散射光分开，但是距离增加后会使散射光减弱，因此要求试样加厚，曝光时间延长，图 9-58 是广角与小角在仪器上的差别的示意图。

高聚物在小角测量时有两种 X 光的效应：一种是弥散的散射；另一种是不连续的衍射，这两者是相互独立的。不管固态的或液态的高聚物都有弥散散射，一般这种弥散散射强度在 $\theta=0°$ 处最强，在 1—2° 内随着角度增加而下降，在溶液中弥散散射要弱得多。如果对固体聚合物进行拉伸会使弥散散射强度改变（见图 9-59）。许多固体晶态高聚物都有不连续的衍射，最常见的是衍射强度在相当于布拉格空间 75—200 埃处有一极大值，当聚合物变形后，这种不连续的环也变得有取向性，图9-60是不连续衍射的照片。在通常情况下，取向高聚物的小角 X 光照片中既有弥散的散射，又有不连续的衍射，如图9-60c 所示。

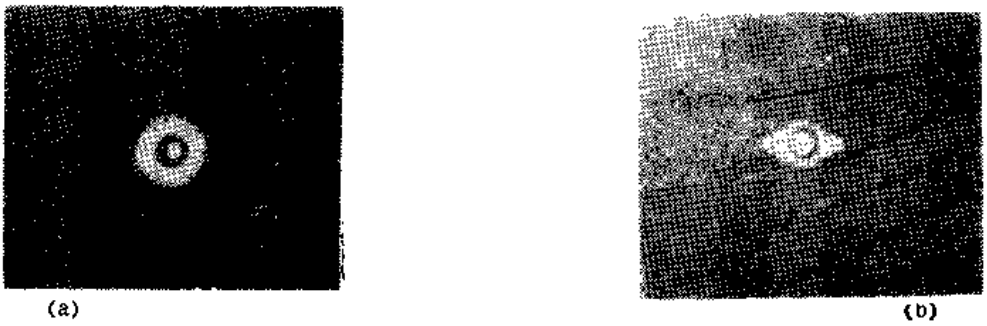



图 9-59　典型的小角弥散散射

a——未取向的高聚物；b——取向的纤维（垂直于纤维轴）

下面分别讨论两种不同的 X 光效应与高聚物结构的关系。

小角散射　X 光散射与其它光的散射一样，都是由于体系的光学不均匀性所引起的。

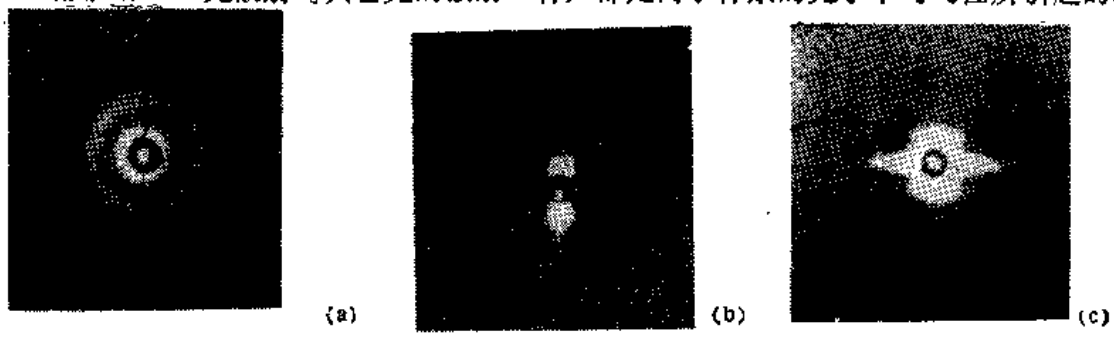



图 9-60　典型的小角不连续衍射

a——退火的，未取向尼龙 610；b——取向线形聚乙烯的不连续衍射；

c——取向线形聚乙烯的弥散散射和不连续衍射

例如在均匀的大气中存在着尘埃和水汽的颗粒，大气的电子密度与尘埃或水汽的电子密度不等，使体系光学上不均匀，当日光照射时便产生了可见的散射光。如果颗粒的尺寸为几个微米，分散在均匀的介质中（如高分子溶液），以 X 光作为入射光源，因为 X 光的波长远远小于可见光，因此只能在很小的范围内（$\theta<2°$）观察到光的散射。散射光的强度、强度的角度依赖性都与这些颗粒的尺寸、形状、分布的情况有关，因此可利用 X 光小角散射的测定，研究高分子溶液中高分子的尺寸和形态，研究固体聚合物中的空隙、空隙的

尺寸和形状等。

对于颗粒尺寸和形状都相同的、颗粒与颗粒之间没有干涉的蛋白质稀溶液，可用下式计算颗粒的尺寸。

$$I_\theta = I_0 \exp(-KR^2\theta^2)$$

式中 $I_0$ 是布拉格角为 $\theta$ 时的散射光强，$I_\theta$ 是 $\theta=0°$ 时的光强，$R$ 是散射质点的旋转半径，$K=16\pi^2/3\lambda^2$ 是与波长有关的常数，将上式写成对数形式为

$$\ln I_\theta = \ln I_0 - KR^2\theta^2$$

以 $\ln I_\theta$ 对 $\theta_2$ 作图，从斜率可求出颗粒的尺寸 $R$（图 9-61）。必需指出，高分子在溶液中的颗粒尺寸与浓度有关，因此常常作浓度的外推，以求得浓度为零时颗粒的尺寸（图9-62）。如果颗粒是圆球形的，R 当然就是颗粒的半径；如果颗粒是椭球形或棒形的，则可从R值算出椭球的轴比或棒的长度。

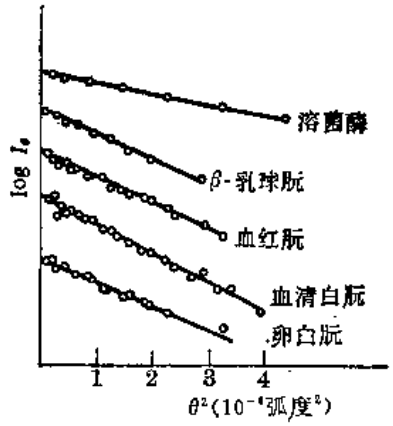



图 9-61　一些蛋白物的弥散散射图

如果测定的体系是浓溶液，则颗粒与颗粒接近，相互有干扰，需要利用电子密度起伏的相关函数与散射功率的关系计算溶质分子的尺寸。

纤维或薄膜在成型过程中会带入许多肉眼看不见的微小气泡或空隙，影响成品的质量。因为空隙或气泡的电子密度与纤维或薄膜的不同，可以用 X 光小角散射法测量它们的大小和形状。

小角衍射　因为小角衍射反映出试样中长周期的结构，而不是短周期的化学结构，一般都用于研究取向的纤维。例如很早就有人用 X 光测得尼龙纤维和聚酯纤维的小角衍射图，图中子午线方向有反射，可计算出在纤维轴方向有 75—100 埃的长周期结构。大多数的结晶性纤维

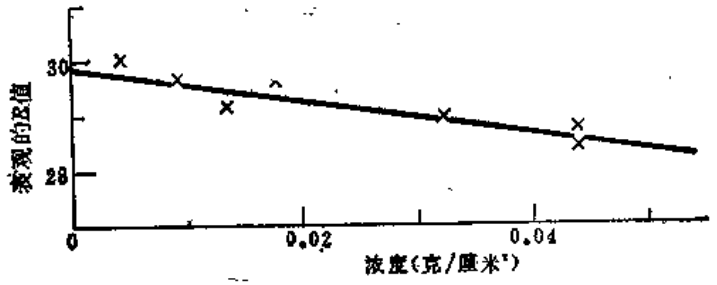



图 9-62　血清蛋白在不同浓度下测得的尺寸

都能观察到这样的长周期，只有聚四氟乙烯，有规聚苯乙烯、和聚丙烯腈纤维是例外的。关于长周期的定量计算可参阅有关的专著。

### 9.2.3　小角激光散射法(SALS)[13]

小角激光光散射是 60 年代发展起来的一种实验方法，它能测定的结构尺寸范围从 0.5 微米到几十微米，与电子显微镜法和 X 射线衍射法结合可以提供较全面的关于晶体结构的信息。高聚物球晶的尺寸正处于上述范围，所以它可用于研究高聚物的结晶过程、球

晶的大小和形态，球晶生长的速率，以及各种结晶聚合物拉伸变形时球晶的变形，晶粒的取向等等。

#### 9.2.3.1 用小角激光散射法测定球晶尺寸的原理

图 9-63 是小角激光散射法原理示意图，当一束单色性及准直性很好的激光光束穿过起偏振器照射到高聚物的薄膜样品时，由于样品内密度及极化率的不均一性而引起光的散射。散射光经过检偏振器以后被照相底片记录下来。图中 $\theta$ 为散射角，$\mu$ 为方位角，如果检偏器和起偏器的偏振方向都是垂直方向（即图中 Z 轴方向）称为 $V_V$ 散射；如果检偏器水平而起偏器垂直，称为 $H_V$ 散射。在研究结晶性高聚物的结构形态时常用 $H_V$ 散射。$H_V$ 散射的图形呈四叶瓣状，如图 9-64 所示。

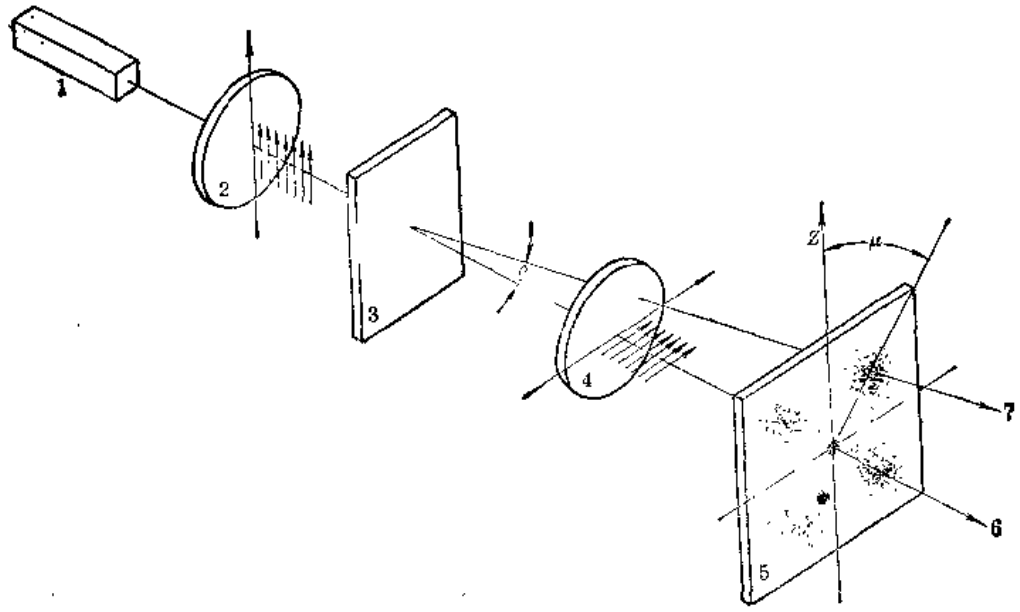



图 9-63 激光光散射实验装置示意图

1——激光光源；2——起偏振片；3——样品；4——检偏振片；5——照相底片；6——入射光方向；7——散射光方向

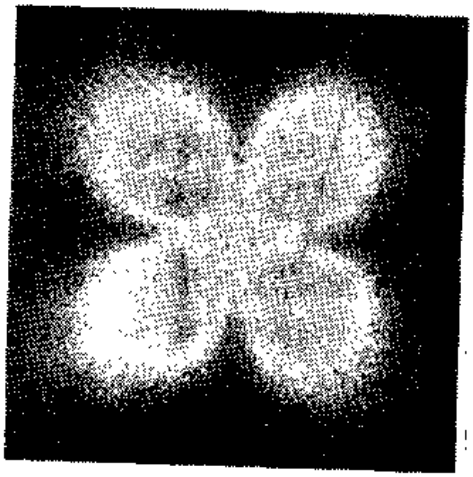


图 9-64 聚丙烯球晶结构的 $H_V$ 图



图 9-65 聚丙烯在150°C拉伸2.5倍的 $H_V$ 图

关于光散射的理论，目前有模型法和统计法两种，结晶性高聚物经加工、冷却以后，其内部多半形成球晶结构，用模型法来处理较为方便。下面将模型法的理论简要叙述如下：

球晶在光学上呈各向异性，即球晶的极化率在经向和切向有不同的数值。我们可以把高聚物的球晶看作是一个均匀的、各向异性的圆球，考虑光和圆球体系的相互作用，进而推导出用模型参数来表示的散射光强度公式：

$$I_{HV}=AV_0^2\left(\frac{3}{\mu^3}\right)^2\left[(\alpha_r-\alpha_t)\cos^2\frac{\theta}{2}\sin\mu\cos\mu(4\sin u-u\cos u-3\sin)\right]^2 \tag{9-49}$$

式中 $A$ 是比例常数，$V_0$ 是球晶体积，$\alpha_r$ 和 $\alpha_t$ 是球晶的经向和切向极化率，$\theta$ 是散射角，$\mu$ 是方位角，$u$ 是形状因子，对于半径为 $R$ 的球晶

$$u=\frac{4\pi R}{\lambda}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{9-50}$$

sin 表示 $u$ 的正弦积分，即$\sin=\int_0^u\frac{\sin x}{x}dx$。

从公式 (9-49)可看出，$H_V$ 散射强度与球晶的光学各向异性($\alpha_r-\alpha_t$)有关，还与散射角 $\theta$ 和方位角 $\mu$ 有关，当方位角 $\mu=0°$，90°。180°，和 270°时 $\sin\mu\cos\mu=0$，因此在这四个方位的散射强度 $I_{HV}=0$；而当 $\mu=45°$、135°、225° 和 315°时，$\sin\mu\cos\mu$ 有极大值，因而散射强度也出现极大值，这就是 $H_V$ 散射图之所以呈四叶瓣的原因。

在叶瓣中间，光强的分布随散射角 $\theta$ 而改变，理论和实验都进一步证实了当 $I_{H_V}$ 出现极大值时 $u$ 值恒等于4.09，即

$$u_{max}=\frac{4\pi R}{\lambda}\sin\left(\frac{\theta_m}{2}\right)=4.09$$

或

$$R=\frac{4.09\lambda}{4\pi\sin\left(\frac{\theta_m}{2}\right)} \tag{9-51}$$

因此，利用式 (9-51) 可以计算球晶的大小 $R$。如果实验所用的光源为氦氖激光，它的波长 $\lambda=633$纳米，并考虑到测定的球晶是一种平均值，故采用符号 $\overline{R}$，于是式(9-51)可改写成

$$\overline{R}(\mu)=\frac{0.206}{\sin\left(\frac{\theta_m}{2}\right)}\text{ 微米} \tag{9-52}$$

$\theta_m=\tan^{-1}d/L$，$d$ 是 $H_V$ 图的中心到最大散射强度位置的距离，$L$ 为样品到照相底片中心的距离，$d$ 和 $L$ 均从实验中测得。

对于单轴取向的高聚物，样品在拉伸取向时，球晶发生变形，呈椭球状，取向样品的光散射图也随之发生变化，见图 9-65 可以注意到，样品（或球晶）在垂直方向伸长时，其光散射图则在水平方向伸长，这同样可由散射单元尺寸大小与 $\theta_m$ 的关系来解释。

目前，SALS 技术已被广泛应用于研究高聚物的结晶形态和结晶动力学，这对于选择聚合物的合成方法，改进聚合物的加工工艺，从而提高最终制品的性能有一定意义。

### 9.2.4 光电子能谱及其在高分子中的应用[14]

电子能谱的基本原理是用单色光源（如X 射线、紫外光）或电子束等照射样品，使样品的原子或分子中的电子受激而发射出来，测量这些电子的能量分布，即所谓的电子能

谱，从中获得所需的信息。用X射线作为激发源使样品的原子轨道上的电子克服了结合能而发射出光电子的称为X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy简称XPS)；用紫外线作为激发源使样品的分子轨道上的电子克服价键作用而发射出光电子的称为紫外光电子能谱(UV-photoelectron spectroscopy简称UPS)。如果用X射线作为激发源而使样品发射出俄歇电子的称为俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy简称AES)。对于化学分析来说，以X射线光电子能谱法最有用，因此它也称为化学分析用电子能谱法(electron spectroscopy for chemical analysis)简称ESCA。

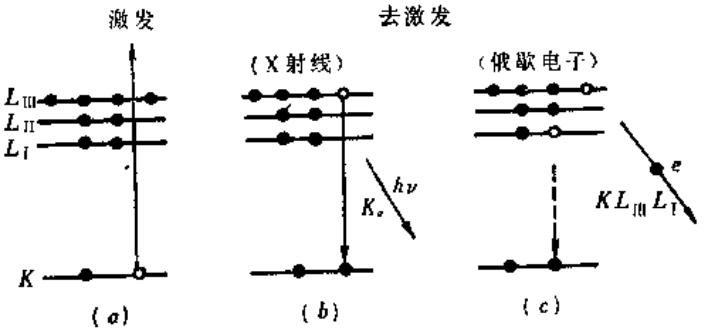



图9-66 原子的激发和去激发示意图

图9-66表示以上X射线光电子能谱与俄歇电子能谱光电效应的区别。图中(a)表示入射光子$h\nu$将K层的一个电子激发后留下一个空穴，(b)表示原子$L_{III}$能级上的一个电子跃入K层空穴而释放出$K_\alpha$射线，(c)表示原子$L_{III}$能级上一个电子跃入K层空穴的过程中释放出来的能量又激发了$L_I$层上的一个电子，发射出来的这个电子称为俄歇电子，记为$KL_{III}L_I$。

光电子能谱法的基础是Einstein光电定律，对于自由分子和原子，应有

$$E_b = h\nu - E_k$$

式中$E_b$是电子结合能，$h\nu$是入射光子能量，$E_k$是光电过程中发射的光电子的动能。用已知能量$h\nu$的光束照射样品，发射出光电子，这些电子的能量$E_k$由静电式或磁场式谱仪来测定。根据上式可直接得到电子结合能$E_b$。

光电子能谱仪的主要部件有激发源、电子能量分析器、记录控制系统、真空系统和外磁场屏蔽系统等，如图9-67所示，由激发源发射出来的单能量光子束照射在样品上，

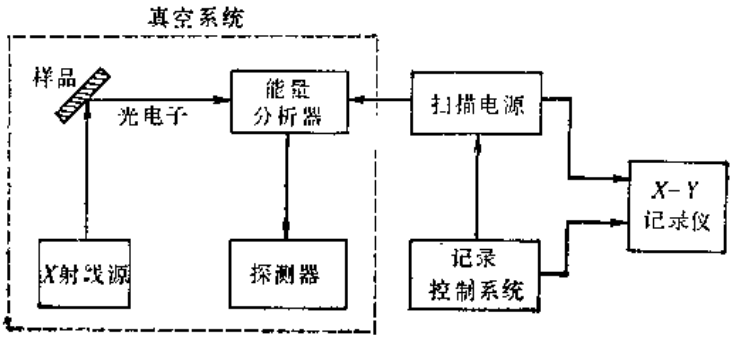



图9-67 电子能谱仪简图

样品中的束缚电子受激发而电离进而射出光电子，光电子在能量分析器中按其能量或动量被“色散”聚焦，而由探测器接受，探测器输出的脉冲信号经放大、甄别、整形，输入到记录控制系统（电子计算机），最后输入到 X-Y 记录仪控制其 Y 轴。对光电子能量的扫描，由连续地或步进地控制分析器电压（或电流）的变化来实现，此扫描控制同时输到 X-Y 记录仪控制其 X 轴，这样，在 X-Y 记录仪上就获得光电子能谱图，其中 X 轴表示能量，Y 轴表示强度。各种元素都有特征的电子结合能，因此，在能谱图中出现特征谱线，即使是周期表中相邻的元素，其同种能级的电子结合能相差还是很远的，因此可以根据谱线在能谱图中的位置来鉴定元素的种类，根据谱线的强度（峰面积）确定元素的相对含量，精度可达 2%。

事实上，原子的一个内壳层电子的结合能会受到核内电荷和核外电荷分布的影响，可以使原子内壳层电子的结合能发生变化，在电子能谱图中发生谱峰的位移。由于原子处于不同的化学环境而引起的结合能位移，称为化学位移；由于物理因素而引起的结合能位移，称为物理位移。例如图（9-68）是三氟醋酸乙酯中碳的 $1s$ 电子的光电子能谱，由于各元素的电负性（分子中原子吸引电子的能力）不同，电负性大小的次序是 F>O>C>H，三氟醋酸乙酯中 4 个碳原子所处的化学环境不同，谱图中出现 4 个位移量不同的峰，4 个峰的面积之比恰好是1:1:1:1。图（9-69）的三种化合物都有一个苯环，苯环上被不同数目

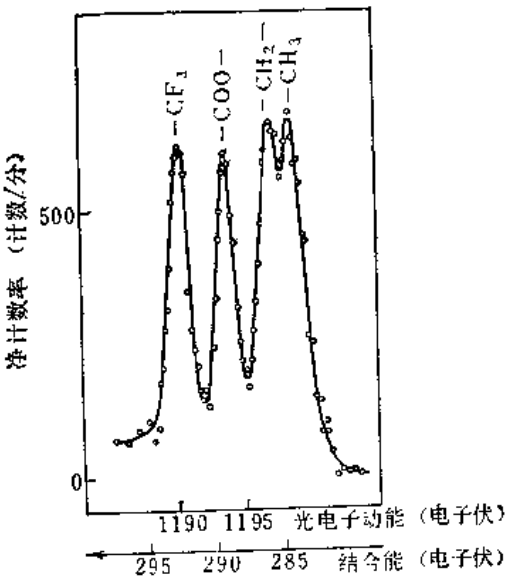



图 9-68 三氟醋酸乙酯中 $c$ 的 $1s$ 电子的光电子能谱图（用 $AlK_\alpha$ 射线激发）

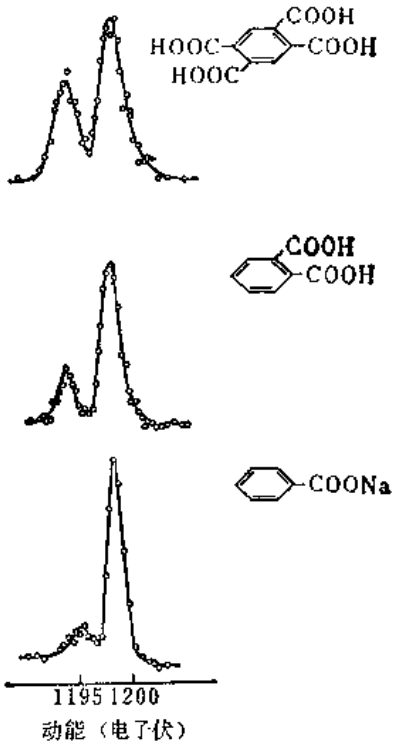



图 9-69 1,2,4,5—苯四甲酸，1,2 苯二甲酸，苯甲酸钠的 $c$ 的 $1s$ 电子能谱

的羧基取代，因此在这些化合物中有两种碳原子，一种是苯环上的，一种是羧基上的，两种不同环境的碳原子在能谱图上有两条分开的峰，峰的强度之比大约是4:6，2:6，1:6，这正好符合这三个化合物中羧基碳和苯环碳的比例。这种比例可以用来估计苯环上的取代基数目。因此根据各元素的特征电子结合能、化学位移的情况以及峰面积的比例等可使光电

子能谱作为一种分析方法。这种方法的特点是：

（1）样品不会被 X 射线分解，因此它是一种非破坏性的分析方法，在分析前无须对样品作化学预处理或分离，它可以分析除氢以外的所有元素；

（2）光电子的发射深度通常只有几埃至几十埃，至多不超过 100 埃，所以它是一种表面分析的方法；

（3）光电子能谱的绝对灵敏度很高，它是一种超微量分析技术，分析时只要 $10^{-8}$ 克左右的样品，灵敏度极限可达$10^{-18}$克，即 $10^{-8}$ 克的杂质也能检别出来。但光电子能谱的相对灵敏度（即多组分样品中检测某种元素的最小比例）只有 0.1% 左右；

（4）光电子能谱作定量分析时是一种相对测量的方法；

（5）光电子能谱分析气体和固体的样品很有效，但对液体样品不太方便。

下面举一个测定聚合物结构的例子，图 9-70 是聚对苯二甲酸酯中碳 1s 和氧 1s 的

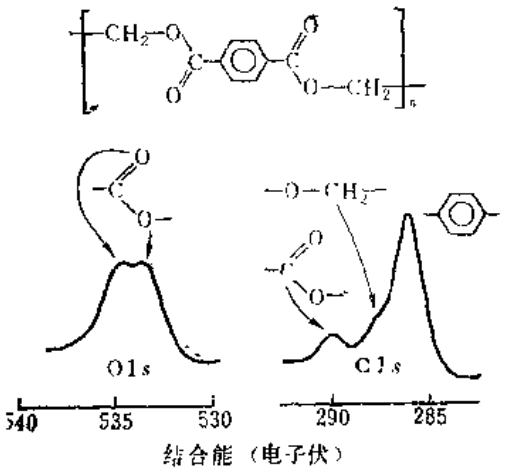



图 9-70 聚对苯二甲酸酯的 C1s 和 O1s 光电子能谱结合能(ev)

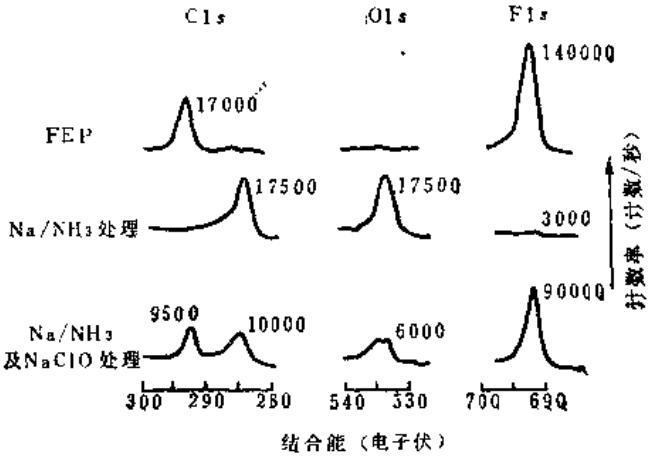



图 9-71 FEP 薄膜的表面处理后的光电子能谱图

光电子能谱，C 的 1s 光电子能谱显示出三种不同化学环境的碳原子，羧基的碳结合能最高，苯环的碳结合能最低，次甲基碳结合能居中。氧 1s 光电子能谱呈现一个未分辨的加宽的峰，表明存在两种不同化学环境的氧原子，如图中所标明的那样。图 9-71 和图 9-72 是 FEP（四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物）薄膜表面经化学处理的光电子能图谱。处理前 $C_{1s}$ 电子峰的结合能位于 295ev，$F_{1s}$ 电子峰的结合能位于 692ev，没有氧的峰，然后把 FEP 薄膜用金属钠的液氨溶液处理。这种处理可以增进聚合物的表面附着力（例如与水的亲和能力），处理后 $C_{1s}$ 电子峰位移到 258ev 处，并且峰形加宽，用分峰法可知这个 $C_{1s}$ 是由峰三个峰重叠而成，这

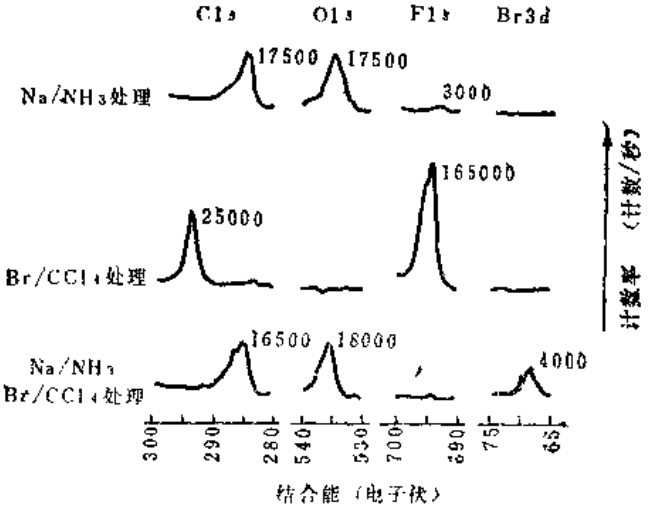



图 9-72 FEP 薄膜表面处理后的光电子能谱图

三个峰分别对应于 $-CH_2-$，—CO—，和 —COO— 中的碳，处理后氟的电子峰消失了，而出现氧的峰，这证明确实有氧化的成分，而且处理时发生反应的表面厚度大于50—100埃。用金属钠液氨溶液处理过的FEP再用次氯酸钠处理，此时表面氧化层厚度减少，氟电子峰和碳电子峰重新出现，进一步研究证明，用钠的液氨溶液处理的表面存在不饱和的碳—碳键。因为用钠的液氨溶液处理过的FEP表面如果再用溴的四氯化碳溶液处理，（见图9-72）这时 $C_{1s}$ 峰的形状改变，Br的3d电子峰也出现了，这是由于—C=C—的溴化作用造成的。从上述例子可见用X射线光电子能谱测定含氟聚合物特别有利，这是因为氟的电负性最高，当它与碳原子相结合时，可以观察到很大的化学位移，在上述例子中 $-CF_2-$ 中的 $C_{1s}$ 与 $-CH_2-$ 中的 $C_{1s}$ 它们的化学位移有10eV之多，另一方面，含氟聚合物一般都很稳定，也很容易做到样品表面的清洁。

## 参 考 文 献


[1] Alberto Frigerio, Essential Aspects of Spectrometry, Spectrum Publication INC. New York (1980).

[2] G. Edward & Jr. Brame, Applications of Polymer Spectroscopy (1978).

[3] 大连化学物理所，气相色谱法，科学出版社 (1972)。

[4] 何曼君等，复旦学报，1979，(3)，1。

[5] 沈德言，红外光谱法在高分子研究中的应用，科学出版社 (1982)。

[6] H.W. Siesler & K. Holland-Moritz, Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, Marcel Dekker, INC. New York (1980).

[7] 神原周，高分子溶液，共立出版株式会社，(1982)，第四章。

[8] B.J. Berne & R. Pecora, Dynamic Light Scattering, Wiley-Interscience, New York (1975).

[9] B. Chu, Laser Light Scattering, Academic Press, New York (1974).

[10] S. H. Chen, B. Chu, R. Nossal, Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Nonequilibrium Systems, Plenum Press, New York (1981).

[11] B. Chu, Esin Gulari, Erdogan Gulari, Physica Scripta 19, 476—485 (1979).

[12] B. Ke, New Methods of Polymer Characterization, John Wiley and Sons, INC, New York (1964).

[13] R.J. Samuels, Structured Polymer Properties, John wiley and Sons, INC, New York (1974).

[14] 潘承璜，赵仲良编，电子能谱基础，科学出版社 (1981)。